

THÈSE DE
PARIS.

1891
N^o. 56.

N^o D'ORDRE

731.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

M. G. GRINER,

Chef des Travaux du Laboratoire de Chimie organique à l'École
des Hautes Études.

Préparateur du Cours de Chimie organique de la Faculté
des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES CAS D'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE EN C⁶.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juillet 1891, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN,

DITTE.

} *Examineurs.*

PARIS.

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891



RIE A, N° 166.

N° D'ORDRE

731.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. G. GRINER,

Chef des Travaux du Laboratoire de Chimie organique à l'École
des Hautes Études,

Préparateur du Cours de Chimie organique de la Faculté
des Sciences de Paris.

1^{re} Thèse. — SUR QUELQUES CAS D'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE EN C⁶.

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juillet 1891, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeurs honoraires	{ PASTEUR. DUCHARTRE. DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée. Algèbre supérieure. Chimie. Chimie organique.
	HERMITE	Astronomie.
	TROOST	Astronomie.
	FRIEDEL	Physique.
	O. BONNET	Minéralogie.
	TISSERAND	Physique.
	LIPPMANN	Mécanique rationn.
	HAUTEFEUILLE	Chimie biologique.
Professeurs	BOUSSINESQ	Mécanique phys. et expérimentale.
	PICARD	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITTE	Chimie.
Chargé du cours	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
Professeurs adjoints..	{ WOLF	Physique céleste.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	JOLY	Chimie.
Secrétaire	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR CHARLES FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
de son élève.

G. GRINER.

A

MONSIEUR SCHEURER-KESTNER,

SÉNATEUR.

Hommage de profonde reconnaissance.

G. GRINER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MON ONCLE

LE D^R SIEFFERMANN.

Hommage de profonde reconnaissance.

G. GRINER.

PREMIÈRE THÈSE.

—•••—
SUR

QUELQUES CAS D'ISOMÉRIE

DANS

LA SÉRIE EN C⁶.

INTRODUCTION.

L'étude qui va suivre a été entreprise dans le but de compléter nos connaissances sur la série des carbures normaux non saturés à 6 atomes de carbone. On ne connaissait qu'un petit nombre de ces carbures dont l'importance est cependant considérable en Chimie organique, puisque le squelette des 6 atomes de carbone se retrouve dans les sucres et leurs dérivés.

L'expérience n'a pas tardé à me montrer de la manière la plus évidente que le mode de représentation schématique ordinairement adopté était tout à fait impuissant, non seulement à faire prévoir, mais encore à expliquer la formation des composés isomériques que j'ai obtenus. Seuls, les principes introduits dans la Science par M. Le Bel et par M. Van t'Hoff, pouvaient permettre la considération d'isoméries dont les formules simples ne peuvent rendre compte. Il était d'autant plus intéressant de tenter cette application qu'elle n'a jamais été faite jusqu'ici, du moins à notre connaissance, sur des composés hydrocarbonés, et que la diversité même des carbures que j'ai

G. 1

étudiés ou découverts donnait lieu à d'importantes vérifications.

Avant d'entamer l'exposé de mes recherches expérimentales et des explications que je donne de leurs résultats, je pense qu'il sera utile, pour la lecture de ce Mémoire, de rappeler les principes sur lesquels je m'appuie et de traiter d'une manière générale les divers cas qui pourront se présenter.

Les principes sur lesquels reposent les formules planes sont fondés sur la quadrivalence du carbone et sur la liaison invariable des différents atomes ou groupes reliés à un même atome de carbone ; on les considère comme étant tous équivalents entre eux et pouvant être intervertis, à condition qu'ils soient toujours rattachés au même atome de carbone.

Mais ces hypothèses sont insuffisantes pour interpréter toutes les isoméries.

Les isoméries que permet de prévoir la théorie de M. Le Bel et de M. Van t'Hoff sont de deux classes :

La première se compose des isomères tels que la molécule de l'un d'eux est l'image de la molécule de l'autre dans un miroir plan. Ces deux molécules sont toujours susceptibles de s'unir pour former les corps que M. Pasteur a nommés *racémiques*, et ces deux isomères ne présentent dans ce cas qu'une seule différence de propriétés physiques, le sens du pouvoir rotatoire, l'énantiomorphisme de leurs cristaux s'ils sont solides.

La seconde classe comprend :

1^o Des inactifs indédoublables, du type de l'acide tartrique inactif (Pasteur), dont l'inactivité optique résulte de ce que la molécule possède un plan de symétrie (Lebel et Van t'Hoff). Ces corps se distinguent des isomères de même formule par des différences de propriétés physiques point de fusion, solubilité, forme cristalline, etc....);

2^o Les isomères qui se distinguent non seulement par

le sens ou la grandeur du pouvoir rotatoire, mais encore par des propriétés physiques et chimiques. Cette classe se compose de dérivés polysubstitués de l'éthylène et des corps dont la molécule contient plusieurs carbones asymétriques ne se compensant pas.

On sait que, lorsqu'on obtient par synthèse, au moyen de composés inactifs, des corps susceptibles d'avoir le pouvoir rotatoire, la modification présentant le pouvoir rotatoire à gauche et celle qui l'a à droite se produisent en égales quantités, et la réunion de ces deux substances donne une troisième dite *racémique* ou *inactive par compensation*.

Cette dernière est le seul produit obtenu dans les réactions purement chimiques. J'envisagerai toujours ce racémique comme un corps unique.

Les considérations géométriques qui interviendront dans la suite de ce Mémoire auront pour but d'expliquer et de prévoir les isoméries dans les cas suivants :

1^o Présence de plusieurs carbones asymétriques dans une molécule ;

2^o Formation d'une ou de plusieurs liaisons éthyléniques dans une molécule ;

3^o Introduction de carbones asymétriques par rupture d'une ou de plusieurs liaisons éthyléniques.

Je rappellerai d'abord brièvement les principes sur lesquels repose toute la théorie des isoméries géométriques, que je désignerai par le terme de *stéréochimie*, généralement adopté.

Ces principes se résument en postulata vérifiés par l'expérience et en axiomes ou théorèmes déduits de ces postulata. Tous les énoncés ont été donnés par M. Le Bel ou sont implicitement contenus dans son beau Mémoire publié dans le *Bulletin de la Société chimique*, tome XXII, page 337 (*Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir*

rotatoire de leurs dissolutions). Ils ont été ensuite développés par M. Van t'Hoff, au moyen d'une méthode de représentation ingénieuse (*Dix ans dans l'histoire d'une théorie*).

I. *Principe de la position relativement fixe des atomes ou groupes d'atomes reliés à un atome de carbone ou à deux atomes de carbone unis par une liaison éthylique.*

Lorsque des atomes ou des groupes monovalents d'atomes sont unis à un atome de carbone, ils occupent dans l'espace des positions fixes les unes par rapport aux autres.

Lorsque des atomes ou des groupes monovalents d'atomes sont unis à deux atomes de carbone reliés par une liaison éthylique, ces atomes ou groupements assimilés à des points matériels occupent dans l'espace des positions relativement fixes et sont situés dans le même plan avec les centres de gravité des atomes de carbone, de telle sorte que l'on peut représenter l'éthylène ou un de ses dérivés par un rectangle dont les quatre sommets sont occupés par les quatre atomes ou groupes d'atomes (LE BEL, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVII, p. 300).

II. *Principe de la liaison mobile.*

Lorsque deux atomes de carbone sont simplement unis, chacun d'eux et le groupe d'atomes qui l'accompagne peut tourner librement autour du point d'attache.

III. *Théorème de l'asymétrie.*

Pour qu'un composé possède l'activité optique, il faut et il suffit que sa molécule ne possède pas de plan de symétrie; dans ce cas, il y a toujours un symétrique non superposable.

Je joindrai à ces énoncés les théorèmes suivants, qui en sont des conséquences immédiates et ont été énoncés par M. Van t'Hoff :

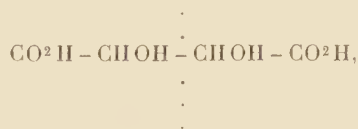
1° Si un composé contient n atomes de carbones asy-

métriques et si sa formule de structure ne présente pas de plan de symétrie, le nombre des isomères possibles est 2^n ; ils sont tous actifs et se groupent par paires pour donner $\frac{2^n}{2}$ racémiques;

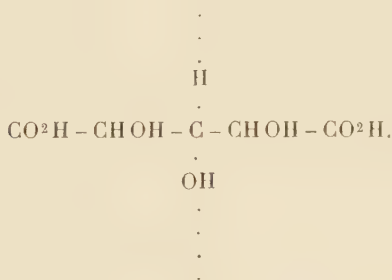
2° Si un composé contenant n atomes de carbones asymétriques possède une formule de structure admettant un plan de symétrie, il donne naissance à $\frac{1}{2} 2^n$ isomères optiquement actifs et se groupant par paires pour donner $\frac{1}{4} 2^n$ racémiques; et à $\frac{1}{2} 2^{\frac{n}{2}}$ isomères inactifs du type indé-doublable.

On désigne, dans le cas des composés à chaîne non cyclique, par formule de structure admettant un plan de symétrie, une formule schématique dans laquelle les carbones asymétriques et tous les groupes qui y sont rattachés sont deux à deux symétriquement distribués à partir d'un point ou d'un atome de carbone central.

Exemple, l'acide tartrique



l'acide trioxyvalérique



Tous les énoncés qui précèdent ayant été soumis à des

vérifications expérimentales nombreuses, je les considérerai comme démontrés et ils me serviront de points d'appui dans mes raisonnements.

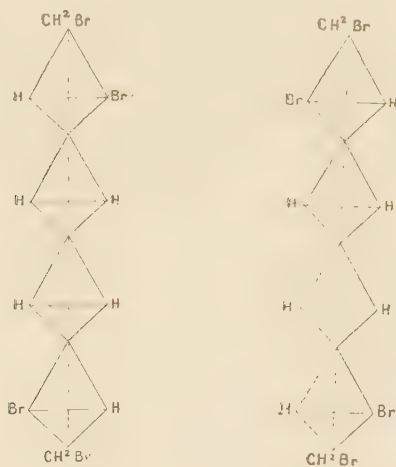
Modes de représentation graphique. — Le procédé le plus commode pour la représentation et la recherche des isomères stéréochimiques est celui qui consiste à représenter les atomes de carbone par des tétraèdres réguliers et les groupes monovalents qui y sont unis par des points fixés aux quatre sommets de ces tétraèdres. Les liaisons éthyléniques sont alors représentées par deux tétraèdres ayant une arête et le plan de symétrie passant par cette arête communs. Les liaisons acétyléniques sont représentées par deux tétraèdres ayant une face commune.

Pour la construction des formules, on peut, en vertu du principe de la liaison mobile, prendre les tétraèdres mobiles dans une position quelconque; il est évident que, si, sur la position choisie, on construit deux assemblages non superposables, ces derniers resteront non superposables, quelle que soit la position occupée par les tétraèdres libres de tourner. En conséquence, on peut ainsi prévoir toutes les isoméries stéréochimiques.

Afin de simplifier la représentation des chaînes linéaires, j'adopterai l'artifice suivant. Je supposerai tous les tétraèdres, simplement liés, fixés dans une position telle qu'ils aient leur arête aboutissant à la liaison entre carbones en ligne droite et en arrière du plan du tableau, cette ligne droite étant verticale et les arêtes opposées horizontales, de sorte qu'un des tétrabromures de biallyle, par exemple, sera représenté de la manière suivante.



On voit immédiatement que cette figure représente un inactif indécomposable, car elle a un plan de symétrie passant par le point A, tandis que l'une des suivantes



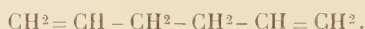
représente un des éléments du racémique, l'autre étant

représentée par la symétrique non superposable ou image de la première.

I. Isoméries géométriques dans les carbures normaux.

— Il ne peut y avoir d'isomères de cette espèce dans les carbures normaux que s'il existe des liaisons éthyléniques non terminales, car, en l'absence de liaisons de cette espèce, il n'y a qu'un seul arrangement possible des atomes et, dans le cas d'une ou de deux liaisons éthyléniques terminales, les deux carbones qui occupent les deux extrémités de la chaîne étant unis à deux atomes d'hydrogène, il ne peut résulter d'isomérisation par suite de la permutation possible de ces hydrogènes entre eux.

Exemple, le biallyle

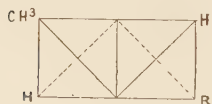


Il n'y a donc lieu de considérer que le cas d'une ou de deux liaisons éthyléniques entre les quatre atomes du milieu. Dans le cas d'une simple liaison éthylénique, nous voyons qu'il peut exister deux isomères, comme cela a lieu pour les acides fumarique et maléique.

Exemple, le carbure



qui donne lieu aux deux isomères



et

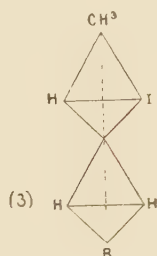


qui tous les deux peuvent prendre naissance en partant, par exemple, du composé

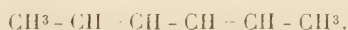


Suivant que l'élimination d'acide iodhydrique se fait avec

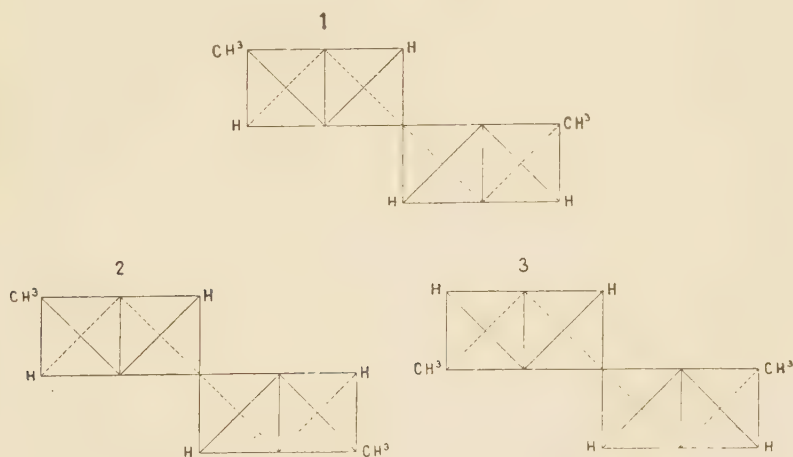
l'un ou avec l'autre des atomes d'hydrogène fixés au carbone (3).



Dans le cas où il existe deux doubles liaisons entre les quatre atomes de carbone du milieu, elles sont forcément placées symétriquement par rapport au milieu de la chaîne des six atomes de carbone et donnent par conséquent lieu au schéma



Il est facile de se rendre compte que ce schéma existe sous trois formes isomériques et trois seulement :



Aucune de ces figures n'est superposable aux autres et on ne peut en concevoir d'autres.

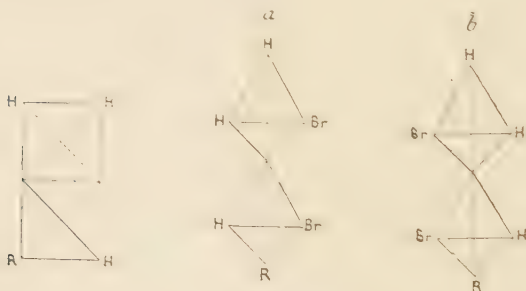
Il n'y a pas lieu d'examiner le cas des liaisons acétyléniques, qui ne peuvent donner lieu à des isoméries géométriques, car chacun des carbones acétyléniques n'est plus lié qu'à un seul radical.

II. *Introduction dans une molécule d'un seul carbone asymétrique par rupture d'une liaison éthylénique.* — Soit un composé



qui est le seul type capable par addition de donner naissance à une molécule contenant un seul carbone asymétrique.

Suivant que la rupture de la liaison éthylénique a lieu d'un côté ou de l'autre, le carbone asymétrique se manifeste sous ses deux formes D et G et, par conséquent, les composés qui prennent naissance s'uniront pour former un racémique. L'expérience montre que, comme l'indique d'ailleurs le raisonnement, la modification D et la modification G se produisent en quantités égales, en d'autres termes que la liaison éthylénique se rompt indifféremment d'un côté ou de l'autre.



Ceci suppose que le radical R ne renferme pas de carbone asymétrique; car, s'il en était autrement, la figure (b)

ne serait plus l'image de la figure (a) et, par conséquent, l'ensemble de ces deux figures ne représenterait plus un racémique.

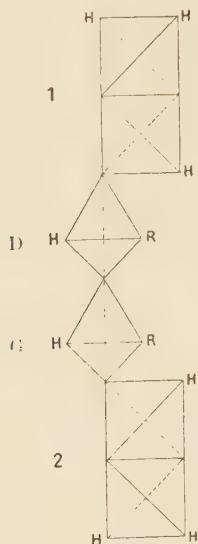
En résumé, dans le cas que je viens d'examiner, on obtient un composé et un seul, qui est racémique.

III. Il n'en est pas ainsi quand le radical R contient des carbones asymétriques. Je me bornerai à examiner les cas suivants :

1° Le corps primitif est un inactif indédoublable, autrement dit, il contient deux atomes de carbone asymétriques, disposés de façon que la figure ait un plan de symétrie. Il renferme en outre deux liaisons éthyléniques terminales

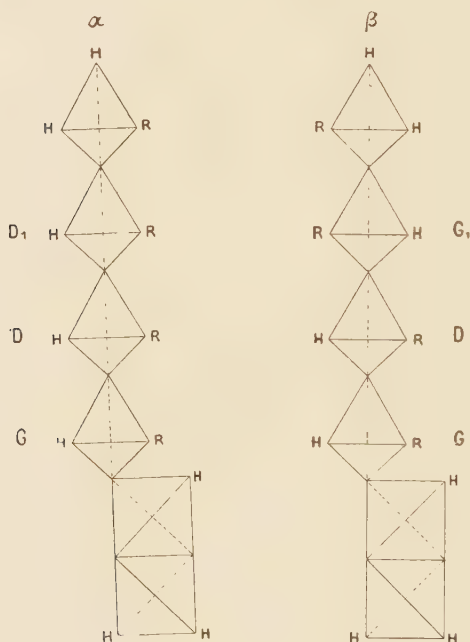


dont le schéma dans l'espace est



L'un des carbones asymétriques agit sur la lumière polarisée pour dévier le plan de polarisation à droite, l'autre

dévie à gauche de la même quantité; soient D le premier et G le second. Lorsque la liaison éthylénique la plus voisine du carbone D vient à se rompre par addition de deux atomes ou de deux radicaux monovalents et identiques entre eux, l'atome de carbone (2) devient asymétrique et, suivant que la liaison se rompt d'un côté ou de l'autre, on a un carbone D₁ déviant à droite ou un carbone G₁ déviant à gauche.



J'aurai donc les combinaisons de carbone asymétriques

(α) $D_1 D G$

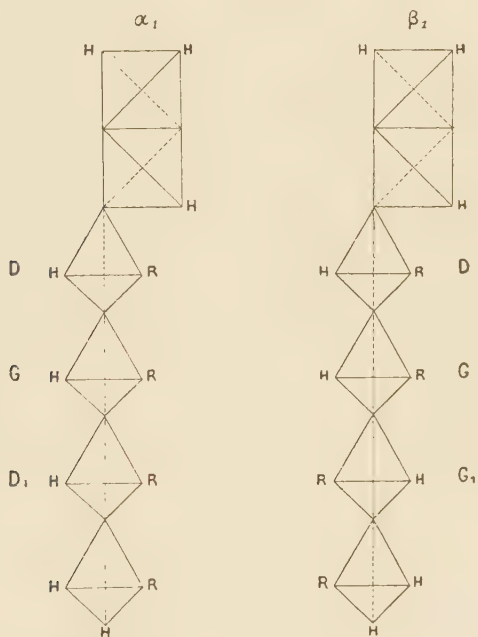
et

(β) $G_1 D G$

toutes les deux actives sur la lumière polarisée et qui, n'é-

tant pas l'image l'une de l'autre et n'étant pas superposables, ne sont pas capables de s'unir pour former un racémique et ne se confondent pas.

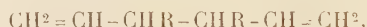
Voyons maintenant ce qui arrive si l'on rompt la liaison éthylénique la plus voisine du carbone G, en laissant l'autre intacte. Le même raisonnement et les mêmes figures montrent que, près du carbone G, se placera un carbone asymétrique D_1 ou G_1 ; car les quatre groupes, rattachés aux sommets du tétraèdre qui représente ce carbone, sont exactement les mêmes que dans le cas précédent. J'obtiens donc les deux combinaisons $(\alpha_1)DGG_1$ et $(\beta_1)DGD_1$.



Toutes les deux sont actives, incapables de se con-

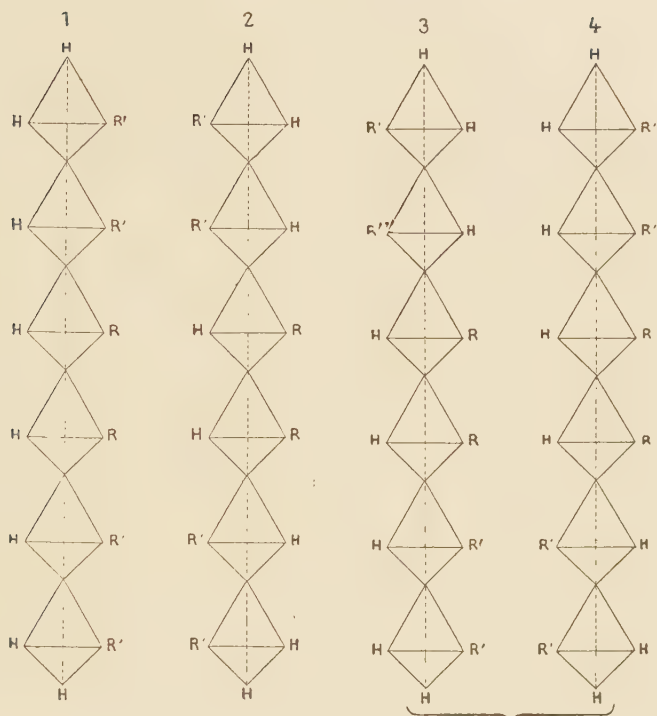
fondre et de former un racémique; mais α_1 est l'image de α , et β_1 l'image de β ; par conséquent, α et α_1 s'unissent pour donner un racémique A, et il en sera de même de β_1 et de β , qui donneront le racémique B. Du reste, rien ne distinguant les deux liaisons éthyléniques, les isomères α_1 et α et les isomères β_1 et β se produiront respectivement en quantités égales, même si α et β se produisent en quantités inégales. On obtiendra donc deux isomères, et deux seulement. Ces deux isomères sont deux inactifs dédoublables, et il n'y a pas de raisons pour qu'ils se forment en quantités égales.

2° Le corps primitif est un inactif indédoublable, identique à celui que nous avons considéré dans le cas précédent



et l'on rompt à la fois les deux liaisons éthyléniques, par addition de quatre atomes ou groupes monovalents, R' , différents de R ou identiques avec lui.

La rupture de la double liaison peut avoir lieu du même côté, aux deux extrémités de la molécule ou de deux côtés différents; il en résulte quatre combinaisons représentées par les figures suivantes :



Les deux premières correspondent à des inactifs indé-
doublables, et la troisième, se produisant en même temps
que son image (4), représente un racémique; on s'en ren-
dra facilement compte en retournant bout pour bout le
schéma (4).

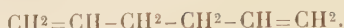
Il y a donc, dans ce cas, formation de trois isomères, et
de trois seulement.

IV. Considérons maintenant ce qui se passe lorsqu'on
rompt les liaisons éthyléniques dans un carbure.

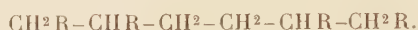
Nous examinerons les trois cas suivants :

1° Les liaisons éthyléniques sont symétriquement dis-
posées par rapport au centre de la molécule et sont termi-
nales.

C'est le cas du biallyle



La rupture des deux liaisons, par addition de quatre atomes ou radicaux monovalents R, introduit deux carbones asymétriques



On obtient deux composés saturés, l'un racémique, l'autre inactif indédoublable (*voir* p. 7); c'est ce qu'indiquent les théorèmes de M. Van t'Hoff :

$$\frac{1}{4}(2^2) = 1 \text{ racémique} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}(2^1) = 1 \text{ inactif indédoublable.}$$

2° Les liaisons éthyléniques sont symétriquement disposées par rapport au centre de la molécule, mais ne sont pas terminales.

C'est le cas des bipropényles



L'ensemble de ces trois bipropényles donne exactement le nombre d'isomères prévus par les théorèmes de M. Van t'Hoff. Il est facile de s'en assurer, en construisant les schémas des bromures dans l'espace, à l'aide des figures de la page 9 qui représentent les trois bipropényles.

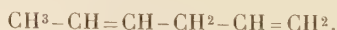
La *fig.* 1 donne deux racémiques;

La *fig.* 2 donne un racémique et un inactif;

La *fig.* 3 donne un racémique et un inactif.

3° Les liaisons éthyléniques ne sont pas symétriquement disposées, et l'une d'elles est terminale.

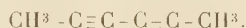
C'est le cas des allylpropényles :



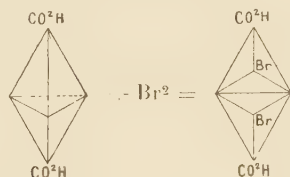
Dans ce cas, on introduit, par addition, trois carbones asymétriques, par rupture des doubles liaisons.

A priori, il ne peut se former aucun inactif indédoublable, car la molécule ne possède pas de plan de symétrie. Il suffit de se reporter aux schémas des allylpropényles (p. 32) et de rompre les liaisons éthylniques de toutes les manières possibles pour voir qu'il ne peut exister, pour chacun de ces carbures, que deux tétrabromures racémiques. C'est ce que donne, du reste, la formule de M. Van t'Hoff.

Je terminerai cet exposé en examinant ce qui se passe dans une molécule d'un carbure à liaisons acétylniques quand on produit, par addition, des liaisons éthylniques. Le seul cas à considérer ici est celui où les triples liaisons sont symétriquement disposées et ne sont pas terminales, ce qui n'est possible, dans la série en C^6 , que pour le diméthylbiacétylène



On sait que M. Wislicenus a démontré que la transformation d'une liaison acétylnique en éthylnique, par addition de deux atomes ou groupes semblables, ne peut donner lieu qu'à un cas d'isomérisie géométrique, les deux atomes ou groupes monovalents, additionnés au groupement acétylnique, restant toujours l'un vis-à-vis de l'autre. L'acide acétylène-carbonique ne donne, en effet, que l'acide bibromomaléique quand on le soumet, à l'abri des causes d'erreur, à l'action du brome.



Cet acide bibromé conduit, par réduction, à l'acide maléique.

On voit que, dans le cas du carbure dont j'ai écrit la formule plus haut et dont le schéma dans l'espace peut être représenté par la figure suivante :



l'addition de 4 atomes de brome donne lieu, en vertu du principe de la liaison mobile, à la seule figure :



Il ne doit y avoir qu'un seul tétrabromure : c'est ce que l'expérience confirmera d'une manière remarquable.

Dans le cours du travail qui va suivre, je me servirai constamment des principes de la théorie que je viens d'exposer ; ils me permettront d'expliquer un grand nombre d'isoméries, que la théorie ordinaire des valences ne permet pas de prévoir.

CHAPITRE I.

BIALLYLE.

Le seul carbure C^6H^{10} , à chaîne normale et à liaison biéthylénique qui soit connu, est le biallyle. Il a été découvert par MM. Berthelot et de Luca ⁽¹⁾ en 1856, en traitant l'iodure d'allyle par le sodium; ils l'obtinrent plus tard par l'action du sodium sur la trichlorhydrine et sur la tribromhydrine de la glycérine.

Tous les procédés de préparation et les modes d'obtention indiqués dans la suite reposent sur l'action de divers agents, tels que l'alliage d'étain et de sodium, le fer, l'argent, le zinc-éthyle, etc., sur l'iodure et le bromure d'allyle. A ces modes de production j'ajouterai celui que j'ai observé dans la préparation du propylène au moyen d'une solution alcoolique étendue d'iodure d'allyle réagissant sur le couple Zn-Cu. Cette méthode qui est due à MM. Gladstone et Tribe ⁽²⁾ fournit de notables quantités de biallyle.

Tous ces procédés donnent de médiocres rendements. Celui de Linnemann ⁽³⁾, qui consiste à soumettre à la distillation sèche l'iodure de mercurallyle résultant de l'action du mercure sur l'iodure d'allyle, donne un rendement de 60 pour 100 de la théorie. Wurtz ⁽⁴⁾, dans son travail mémorable sur le biallyle, décrit une méthode fondée sur l'action de l'alliage d'étain et de sodium.

J'ai modifié cette préparation et l'ai étudiée dans tous ses détails, pour préciser les conditions qui donnent le maximum de rendement. Ce dernier est de plus de 95

(¹) *Annales de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVIII, p. 286.

(²) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. VI, p. 1550.

(³) *Annalen der Chemie*, t. CXL, p. 380.

(⁴) *Annales de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. III, p. 129.

pour 100 de la théorie quand on procède de la façon suivante :

L'alliage (6 parties), composé de 4 parties d'étain et de 1 partie de sodium, est finement pulvérisé; on l'introduit dans une bouteille en cuivre placée dans un bain d'huile chauffé à 110° environ; cette bouteille est reliée à un réfrigérant ascendant. On y verse l'iodure (5 parties) par petites portions à l'aide d'un entonnoir à brome. La réaction est très vive : aussi une certaine quantité de biallyle est entraînée et se condense dans un matras, entouré d'un mélange réfrigérant, et que l'on a eu soin de relier au réfrigérant ascendant. La température du bain d'huile est abaissée à 100° vers la fin de l'opération et maintenue pendant une demi-heure environ après que tout l'iodure a été versé. Ensuite on incline le réfrigérant et l'on distille en élevant graduellement la température du bain jusqu'à 150° et au delà. La quantité de dérivés organométalliques de l'étain qui passent avec le biallyle à la fin de l'opération est très faible si l'on emploie l'alliage dont j'ai indiqué la composition. Cet alliage a, en outre, l'avantage de ne pas s'enflammer lors de sa pulvérisation.

Le produit brut est rectifié à l'aide d'un appareil Le Bel-Henninger à 15 plateaux; on recueille la fraction principale qui passe au-dessous de 65°. On répète sur ce produit la même opération et l'on obtient ainsi un liquide bouillant de 58°, 5 à 59°, 5 sous 760^{mm} : c'est le biallyle pur. Quant aux portions bouillant à une température supérieure à 60°, soumises à une rectification soignée, elles se résolvent en biallyle bouillant au-dessous de 60° et en produits passant à une température supérieure à 95°. Ils sont, du reste, en très petite quantité et consistent presque exclusivement en iodure d'allyle et en composés organométalliques de l'étain possédant une odeur très désagréable et s'altérant rapidement. Cette série de rectifications a été faite sur 800^{gr} de carbure brut.

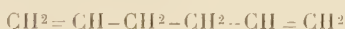
Propriétés. — Les propriétés du biallyle ainsi obtenu sont celles qu'ont indiquées Wurtz et différents auteurs. Il est important de remarquer qu'il faut le conserver à l'abri de l'air; sinon, il prend une odeur piquante, et à la rectification on obtient un certain nombre de produits supérieurs provenant sans doute de l'oxydation.

Bromures de biallyle.

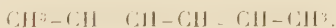
Le biallyle, carbure tétravalent, fixe 4 atomes de brome pour donner un produit qui a tout d'abord été considéré comme un composé unique et auquel différents points de fusion ont été attribués.

En 1885, M. Sabanejew ⁽¹⁾ soumet le produit brut à des cristallisations fractionnées et décrit le premier deux bromures cristallisés : le premier, sous la forme de prismes fusibles à 64°-65°, le second, composé de cristaux disposés en mamelons fusibles à 54°-56°.

Il en conclut que le biallyle



renferme un carbure isomérique le bipropényle



M. Tollens ⁽²⁾, en s'appuyant sur les volatilités comparées des composés allyliques et propyliques, avait déjà émis l'opinion que le biallyle avait la constitution de son isomère.

Enfin MM. Ciamician et Anderlini ⁽³⁾ décrivent un bromure fusible à 63°, cristallisé sous la forme de prismes appartenant au système orthorhombique. Ils l'obtiennent en faisant passer de l'air chargé de vapeurs de biallyle dans

⁽¹⁾ *Journ. de Chim. russe*, t. XVII (2), p. 35.

²⁾ *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. VI, p. 591.

⁽⁴⁾ *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. XXII, p. 2497.

du brome refroidi, et, comme cette opération leur donne, en outre, un bromure liquide distillant de 135° à 140° sous 8^{mm} , ils émettent l'idée que l'isomérisie des deux bromures est d'ordre stéréochimique.

En présence de ces opinions contradictoires, j'ai repris l'étude des bromures de biallyle. Le carbure dilué dans cinq à six fois son volume de chloroforme est maintenu au-dessous de -10° et additionné peu à peu d'une solution de brome dans le double de son volume du même dissolvant. Cette solution renferme une quantité de brome légèrement inférieure à la quantité nécessaire. On laisse lentement revenir à la température ordinaire. Dans ces conditions, tout le bromure est absorbé sans dégagement d'acide bromhydrique. Le chloroforme, chassé par un courant d'air sec, laisse un résidu pâteux; une petite quantité de bromure liquide est séparée par compression entre des doubles de papier. Le résidu solide est un mélange de deux bromures qui sont séparés par des cristallisations fractionnées dans le chloroforme froid.

Bromure α . — Le plus abondant, fusible à 53° - 54° , se présente en amas cristallisés agissant sur la lumière polarisée. Dans l'alcool, on obtient des lames prismatiques non terminées. L'angle d'extinction, par rapport à l'arête, est voisin de 45° . Ils paraissent appartenir au système clinorhombique.

Analyse du bromure α .

Matière employée.....	$0.8^{\text{gr}}, 1178$
Bromure d'argent.....	$0.8^{\text{gr}}, 2205$

soit, en centièmes,

		Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Br}^2$.
Br.	$79,71$	$79,60$

Bromure β . — Il cristallise dans le chloroforme en

prismes fusibles à 64°-65° et appartenant au système orthorhombique; le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'allongement des prismes, et leur signe optique est négatif.

Analyse du bromure β.

Matière employée.....	0 ^{gr} , 1950
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 3650

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ¹⁰ Br ⁴ .
Br.....	79,64	79,60

Je n'ai jamais obtenu de tétrabromure liquide. Dans les conditions où MM. Ciamician et Anderlini ont opéré, ils n'ont pu empêcher la production de composés de substitution qu'il est impossible d'éviter aussitôt que la température s'élève et que le brome, sans avoir été préalablement dilué, est en excès ou même en quantité théorique.

Il me reste à examiner si ces deux tétrabromures proviennent de deux carbures différents, ou si ce sont des isomères stéréochimiques dérivés du même carbure.

Je ne puis accepter l'opinion de M. Wagner (1) concernant la présence du bipropényle, parce que ce dernier carbure, que j'ai obtenu dans la suite de mes recherches, bout au-dessus de 77°, et que le point d'ébullition du biallyle, tel qu'il est donné par les auteurs et tel que je l'ai obtenu en rectifiant une masse considérable de ce carbure est, comme je l'ai dit, de 58°,5 à 59°,5 sous la pression normale. MM. Sorokine (2) et Wagner déduisent, de l'oxydation du biallyle, qui donne de l'acide acétique et de l'acide succinique, des conclusions qui ne sont pas valables, car, en

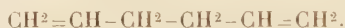
(1) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. XXI, p. 3343, et t. XXII, p. 3056.

(2) *Journ. de Chim. russe*, t. XI, p. 377.

même temps que les phénomènes d'oxydation directe, il peut y avoir hydratation du groupe $\text{CH}^2=\text{CH}$ qui, se transformant en CH^3-CHOH , fournit, par suite, de l'acide acétique.

D'ailleurs les bromures de bipropényle sont bien différents des bromures de biallyle, comme nous le verrons, et, en particulier, se comportent d'une façon bien différente sous l'influence de la potasse alcoolique.

Je conclus de ces faits que le biallyle est un carbure unique bien défini. J'admettrai, avec la plupart des auteurs, que sa constitution est représentée par le schéma



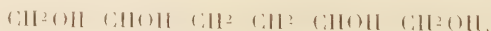
On peut, du reste, parfaitement se rendre compte de l'existence de deux tétrabromures du biallyle par des considérations stéréochimiques.

Par la rupture de chaque liaison éthylénique, j'introduis un carbone asymétrique, de sorte que le tétrabromure



renferme deux de ces carbones; par conséquent, ce corps existe sous deux formes isomériques différentes et deux seulement, car les deux carbones asymétriques sont liés aux mêmes restes. L'un de ces deux isomères correspondrait alors à un composé racémique, l'autre à un inactif indédoublable, et il est vraisemblable d'admettre que ce dernier est le bromure fusible à $64^\circ-65^\circ$, qui se présente en cristaux orthorhombiques; sa formule présente, en effet, un plan de symétrie de plus.

Remarquons, en outre, que cette explication de l'isomérisie des bromures s'applique sans changement aux alcools tétratoniques



que M. Wagner a préparés par l'action du permanganate de potasse sur le biallyle.

L'existence de ces deux alcools n'est donc pas un argument en faveur de l'hypothèse tendant à faire considérer le biallyle comme un mélange.

Action de l'acide iodhydrique sur le biallyle. — Cette action a été étudiée par Wurtz (¹), qui obtint, par l'acide iodhydrique aqueux et très concentré, un monoiodhydrate liquide bouillant de 164° à 166° sous la pression ordinaire et un diiodhydrate également liquide, restant comme résidu de la distillation dans le vide du produit brut de la réaction, la température ayant été portée à 140°.

M. Sorokine (²), en faisant passer l'acide iodhydrique gazeux dans le carbure chauffé au bain-marie, ou mieux refroidi, obtient également ces deux composés, qu'il décrit comme étant liquides.

J'ai repris cette opération par les deux procédés, et tous deux m'ont donné les mêmes résultats, notablement différents de ceux obtenus par les auteurs cités.

J'ai donné la préférence à l'un d'eux, qui est d'une application plus facile. Je fais passer le gaz sec dans le carbure refroidi à —20° au moyen du chlorure de méthyle liquide et, afin d'obtenir dans la même préparation des quantités à peu près équivalentes de mono et de diiodhydrate, j'arrête la réaction après fixation d'une seule molécule d'acide iodhydrique. La masse est ensuite refroidie à —50°; une partie du produit se solidifie. On essore à la trompe en maintenant la température au moyen d'un appareil qui consiste en deux entonnoirs concentriques; dans l'espace annulaire se trouve du chlorure de méthyle traversé par un courant d'air sec. La filtration se fait, par

(¹) *Annales de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. III, p. 155.

(²) *Jour. für prakt. Chemie*, 2^e série, t. XVIII, p. 18.

l'action d'une trompe à eau, dans l'entonnoir intérieur muni d'un cône de platine percé de petits trous.

On obtient ainsi :

a. Un produit solide cristallisé que l'on exprime entre des doubles de papier ;

b. Un liquide qui, après plusieurs fractionnements dans le vide, donne :

1° Du biallyle non transformé ;

2° Du monoiodhydrate qui, après plusieurs distillations, passe de 57° à 58° sous 1^{cm} de pression ;

3° Un résidu liquide qui, traité par le froid comme précédemment, se scinde en un produit solide, à joindre à la portion *a*, et en un liquide.

Ce dernier liquide distille sans décomposition de 132° à 133° sous 1^{cm},5 de pression. On ne peut rien en séparer en le soumettant à une température de — 60°.

Quant au produit solide *a*, il fond à 44° et passe de 133° à 134° sous 1^{cm},5.

En résumé, j'obtiens deux iodures qui distillent, sous la même pression réduite, à des températures très voisines, l'un solide, l'autre liquide, en quantité beaucoup plus faible. Tous les deux sont des diiodhydrates de biallyle, comme le montrent les analyses suivantes :

Analyse du produit fusible à 44°.

I. Matière employée	gr 0,1582
Acide carbonique.....	0,3551
Eau.....	0,1466
II. Matière employée	0,1075
Iodure d'argent.....	0,1188

ce qui conduit à la composition centésimale suivante :

	I.	II.	Calculé pour C ⁶ H ¹² I ₂ .
C.....	21,11	»	21,30
H.....	3,55	»	3,54
I.....	»	74,88	75,15

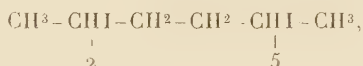
Analyse du produit liquide bouillant à 132°-133° sous 1^{cm}, 5.

I. Matière employée.....	^{gr} 0,3946
Acide carbonique.....	0,3012
Eau.....	0,1290
II. Matière employée.....	0,1733
Iodure d'argent.....	0,2402

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour C ⁶ H ¹² I ² .
C.....	20,82	»	21,30
H.....	3,63	»	3,54
I.....	»	74,87	75,15

Ces chiffres correspondent, pour chaque composé, à la formule C⁶H¹²I². Les corps obtenus sont des diiodhydrates de biallyle. Si l'on admet, comme je le démontrerai plus tard, que l'iode se fixe sur les carbones 2 et 5 du biallyle



les deux diiodhydrates obtenus sont les deux seuls isomères stéréochimiques que fait prévoir la théorie, comme je l'ai déjà indiqué pour les bromures de biallyle.

CHAPITRE II.

ISOMÈRES DU BIALLYLE.

Action de la potasse alcoolique sur les iodhydrates de biallyle. — La potasse alcoolique, en réagissant sur les iodures des radicaux alcooliques, engendre généralement, par suite de l'élimination d'acide iodhydrique, un carbure non saturé. La façon dont s'élimine la molécule d'acide iodhydrique dépend de la position de l'atome d'iode dans la molécule. Dans le cas des composés saturés à chaîne

normale, l'iodure est primaire ou secondaire. Si l'iodure est primaire, la potasse alcoolique engendre toujours un carbure à liaison éthylnique terminale; si l'iodure est secondaire, le carbone auquel est rattaché l'atome d'iode est relié soit aux radicaux méthyle et méthylène



soit à deux groupes méthylènes



La première de ces formules s'applique seulement aux iodhydrates de biallyle qui sont des iodures secondaires, comme je le démontrerai dans la suite. Un iodure secondaire n'engendre, d'après les règles généralement admises, qu'un carbure dérivé bisubstitué de l'éthylène; cependant, l'étude des diiodhydrates m'a donné l'exemple remarquable de l'élimination simultanée de l'acide iodhydrique entre le groupe méthyle et le groupe méthylène.

Allylpropényles.

Action de la potasse alcoolique sur le mono-iodhydrate de biallyle. — Cet iodure, $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{I}$, a été découvert par Wurtz⁽¹⁾, qui a décrit ses principales propriétés; je l'ai obtenu en quantité notable dans la préparation des diiodhydrates de biallyle, comme je l'ai indiqué. Ce liquide bout sans décomposition de 57° à 58° sous la pression de 1^{cm} et de 163° à 165° sous la pression normale, en s'altérant partiellement. Il est nécessaire de le conserver en tubes scellés, car il s'altère peu à peu à l'air, en acquérant une odeur piquante. On le verse par petites portions, à l'aide d'un entonnoir à brome, dans un ballon chauffé au bain-marie, relié à un réfrigérant descendant et ren-

(¹) *Annales de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. III, p. 168.

fermant un excès de potasse alcoolique très concentrée. On observe une réaction immédiate; le liquide alcoolique est recueilli jusqu'à ce que, par addition d'eau, il ne surnage plus de carbure, puis il est additionné de cinq fois son volume d'eau. Le carbure, séparé par décantation, est débarrassé de l'alcool par agitation avec l'eau. Cette dernière opération est renouvelée plusieurs fois, et les dernières traces d'alcool et l'eau qu'il renferme sont éliminées par le chlorure de calcium avec lequel il est laissé en contact pendant plusieurs heures. Le produit, soumis à la distillation fractionnée dans un appareil à 15 plateaux Le Bel-Henninger, a donné :

Une fraction de 64° à 66° qui est la plus abondante,
 » de 66° à 72°,

et un résidu très faible au delà de 72° passant sans point d'ébullition fixe de 72° jusque vers 150°.

Le produit 64°-72° représente en carbure un rendement voisin de 90 pour 100 de la théorie. Des fractionnements répétés n'ont pu amener à un point d'ébullition constant. J'ai donc examiné deux portions.

La fraction 64°-66°, soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	gr 0,2022
Acide carbonique.....	0,6468
Eau.....	0,2270

soit, en centièmes

		Calculé pour C ² H ¹⁰ .
C.....	87,24	87,80
H.....	12,48	12,17

La densité de vapeur a été prise par la méthode de M. V. Meyer, à la température d'ébullition de l'alcool amylique:

Matière employée	0 ^{gr} , 1170
Volume d'air déplacé	33 ^{cc} , 0
Hauteur barométrique corrigée..	749 ^{mm} , 0
Température à laquelle la lecture a été faite.....	15°

ce qui donne :

		Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ .
D.....	2,98	2,70

La fraction 66°-72° a fourni les résultats suivants :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 2515
Acide carbonique	0,8057
Eau.....	0,2811

soit, en centièmes,

		Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ .
C.....	87,37	87,80
H	12,42	12,17

La densité de vapeur a été déterminée par le procédé de M. V. Meyer, dans la vapeur d'alcool amylique :

Poids de la matière	0 ^{gr} , 1209
Volume d'air déplacé	3,4 ^{cc} , 6
Hauteur barométrique corrigée..	749 ^{mm} , 0
Température à laquelle la lecture a été faite.....	15°

Ce qui donne :

		Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ .
D.....	2,94	2,70

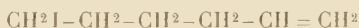
Quant au résidu très faible qui passe au delà de 72°.

il se résout principalement, par la distillation fractionnée, en produits passant vers 130° sous la pression normale et correspondant sensiblement au dérivé oxéthylé dont la formation s'explique naturellement.

Les deux premières fractions correspondent bien à la formule C^6H^{10} . Ce sont des liquides mobiles, à odeur éthérée, qui rappelle celle du biallyle et qui devient piquante quand on les expose à l'air.

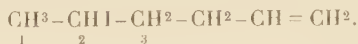
La densité de la portion 64°-66° est, à la température de 0°, de 0,7176 et, à 13°, 2, de 0,7051. La densité de la portion 66°-72° est, à 0°, de 0,7207 et, à 13°, 25, de 0,7092.

La variabilité des constantes physiques, mise en regard de l'identité de la composition chimique et de la grandeur moléculaire, fait penser qu'il peut y avoir là un mélange de carbures isomères. En effet, l'iode est certainement secondaire dans le mono-iodhydrate de biallyle, car un iodure primaire de la formule

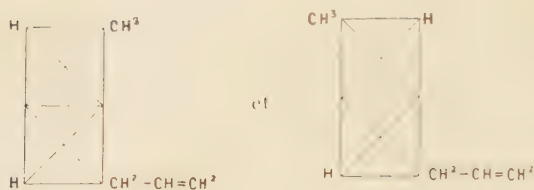


ne peut, par l'action de la potasse, que régénérer le biallyle, et l'expérience montre de la manière la plus nette qu'il ne s'en fait pas.

Il est donc nécessaire d'admettre que la formule de cet iodhydrate est



Or, dans ce composé, l'élimination d'acide iodhydrique ne peut se faire entre les carbures 1 et 2, puisqu'il n'y a pas formation de biallyle; elle a donc lieu entre les carbures 2 et 3, de manière à donner les deux éthylènes substitués dont l'isomérisation est stéréochimique :



On peut désigner ces carbures sous le nom d'*allylpropényles*.

Ces considérations montrent déjà que le carbure obtenu peut être un mélange de deux isomères. En réalité, il se produit encore, dans la réaction, un autre carbure, le bi-propényle que j'étudierai dans la suite et qui dérive de l'allylpropényle par suite d'une migration moléculaire sous l'influence de la potasse alcoolique, comme je le démontrerai directement. Pour élucider la question, il était nécessaire d'étudier les bromures que fournit le produit de la réaction précédente.

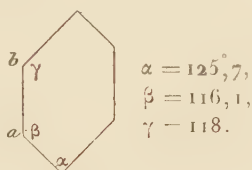
Action du brome. — L'opération faite sur le carbure brut 64°-72° est semblable à celle qui a été décrite pour les bromures de biallyle, et qui consiste essentiellement à éviter tout excès de brome et à opérer à froid et en solution étendue. On obtient un liquide sirupeux qui laisse déposer peu à peu un produit solide qui, essoré à la trompe, puis traité par le chloroforme froid, abandonne une masse solide. Cette masse est purifiée ensuite par des cristallisations à chaud dans le même dissolvant. Soumise à l'analyse, elle m'a donné les résultats suivants :

Matière employée	0 ⁵⁶ , 2909
Bromure d'argent	0 ⁶⁸ , 5472

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ₄ H ₆ Br
Br.....	79,50	79,60

Ce tétrabromure α se présente en prismes aplatis, fusibles à 182° - 183° , dont la forme est représentée par la figure qui suit :



La direction de l'extinction fait avec l'arête ab un angle de $41^{\circ},5$. Ces cristaux appartiennent à l'un des deux derniers systèmes.

Le résidu de l'évaporation de la solution faite à froid dans le chloroforme consiste en un mélange d'une petite quantité du bromure précédent et d'un second produit. Ce dernier est purifié par plusieurs cristallisations dans le chloroforme ou dans l'éther; il a donné à l'analyse :

Matière employée.....	o ^{gr} ,1563
Bromure d'argent	o ^{gr} ,2930

soit, en centièmes,

		Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ Br ₄ .
Br	79,74	79,60

Ce second tétrabromure β , fusible à 63° - 64° , est en paillettes minces et nacrées, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, etc.

Le produit liquide, séparé par essoration de la masse des bromures solides, est assez abondant; il ne se congèle pas lorsqu'on le refroidit jusqu'à -50° et il est indistillable, même sous pression réduite.

Son analyse a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	o ^{gr} ,2488
Bromure d'argent	o ^{gr} ,4636
G.	3

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^6H^6Br^4$.
Br	79,33	79,60

Ce produit γ est donc isomérique avec les précédents.

Les carbures 64° - 66° et 66° - 72° , traités séparément par le brome, n'engendrent que ces trois tétrabromures; toutefois, les portions inférieures fournissent la plus grande quantité de bromure liquide. Nous remarquerons que les deux allylpropényles, qu'il est impossible d'isoler de leur mélange, peuvent donner chacun deux tétrabromures stéréoisomériques (*voir* Introduction, p. 16), dont l'un, au moins, existe à l'état liquide. Il est donc impossible de savoir combien l'expérience en a fourni.

En résumé, l'action du brome fournit trois bromures isomériques. Les deux derniers seulement sont des isomères stéréochimiques; ils donnent, avec la potasse alcoolique, le même carbure, C^6H^6 , mono-acétylénique vrai, qui sera décrit dans la suite de ce Mémoire. Quant au premier bromure, fusible à 182° - 183° , c'est un bromure de bipropényle que nous allons retrouver.

Bipropényles.

Ces carbures s'obtiennent par l'action de la potasse alcoolique sur les diiodhydrates de biallyle.

1° *Action sur le diiodhydrate solide.* — Cette opération et celles qui la suivent sont semblables à celles qui ont été décrites pour la préparation des allylpropényles; on opère avec la potasse alcoolique très concentrée et au réfrigérant descendant.

Après plusieurs distillations fractionnées, à l'aide d'un appareil Le Bel-Henninger à dix plateaux, on a obtenu :

une fraction passant de 77° à 82° la plus abondante
 » 82° à 88°

un résidu au delà de 88°, qui est très faible et constitué par les dérivés oxéthyléniques correspondants. Le rendement en carbure est voisin de celui que donne la théorie.

Analyse de la fraction 77°-82°.

Matière employée	0 ^{gr} , 2412
Acide carbonique.....	0, 7728
Eau	0, 2720

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁸ H ¹⁰ .
C	87, 41	87, 80
H	12, 52	12, 17

La densité de vapeur, prise par la méthode de M. V. Meyer, dans la vapeur d'alcool amylique, a donné les résultats suivants :

Matière employée	0 ^{gr} , 1085
Volume d'air déplacé.....	31 ^{cc} , 0
Hauteur barométrique corrigée..	751 ^{mm} , 2
Température à laquelle a été faite la lecture.....	13°

ce qui donne

		Théorie pour C ⁸ H ¹⁰ .
D	2, 91	2, 70

Analyse de la fraction 82°-88°.

Matière employée	0 ^{gr} , 2172
Acide carbonique	0, 6982
Eau	0, 2422

soit, en centièmes,

		Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ .
C	87, 67	87, 80
H	12, 40	12, 17

La densité de vapeur prise, par la méthode de M. V. Meyer, dans la vapeur d'alcool amylique, a donné :

Matière employée.....	0 ⁸⁵ , 1129
Volume d'air déplacé.....	33 ^{cc} , 0
Hauteur barométrique corrigée..	749 ^{mm} , 4
Température à laquelle a été faite la lecture.....	16°

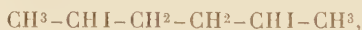
ce qui donne

		Théorie pour C ⁶ H ¹⁰ .
D.....	2,89	2,70

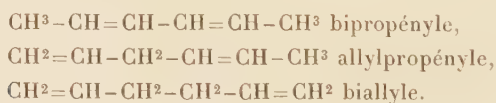
Ces résultats montrent que ces produits sont des mélanges de carbures isomériques C⁶H¹⁰.

Ces liquides sont très mobiles, à odeur éthérée plus agréable que celle du biallyle. La densité à 0° de la fraction 77°-82° est de 0,7273; la densité de 0° de la fraction 82°-88° est de 0,7390. Ils s'oxydent peu à peu à l'air et leur odeur devient piquante.

Si nous admettons pour le diiodhydrate de biallyle la formule



l'élimination d'acide iodhydrique peut donner naissance aux carbures isomériques



Pour savoir dans quel sens marche la réaction, j'ai étudié l'action du brome sur le carbure brut.

Action du brome. — L'opération est conduite de la même façon que celle qui concerne la préparation des bromures de biallyle et d'allylpropényle. Quand on prend des précautions identiques, il ne se dégage pas d'acide brômhy-

drique en quantité appréciable. On obtient un produit pâteux qu'on essore à la trompe. La masse solide est traitée par le chloroforme froid qui laisse un bromure (*a*) peu soluble dans ce dissolvant ; on le purifie par des cristallisations à chaud.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 1263
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 2352

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ¹⁰ Br ⁴ .
Br.	79,24	79,60

La composition de ce tétrabromure, son point de fusion qui est de 182°-183°, et l'examen microscopique montrent que ce produit est identique au bromure obtenu par l'action du brome sur les produits de l'action de la potasse alcoolique sur le monoiodhydrate de bialtyle.

Le résidu de l'évaporation de la solution chloroformique faite à froid et séparée par filtration du bromure (*a*) est dissous dans l'alcool, qui laisse déposer deux espèces de cristaux ; on les sépare mécaniquement et on les purifie par cristallisations dans le même dissolvant.

De petits prismes à six pans, fusibles de 95° à 97°, éteignent à 45° environ la lumière polarisée par rapport à leur longueur. C'est un second tétrabromure (*b*), car, soumis à l'analyse, il a donné les chiffres :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 2696
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 5030

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ⁸ Br ⁴ .
Br.	79,39	79,60

Enfin, le dernier bromure (*c*) se présente sous la forme de grosses lamelles hexagonales clinorhombiques, fusibles à 64°-65°; il a donné à l'analyse :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 1554
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 2915

soit, en centièmes,

		Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ Br ¹ .
Br.	79,81	79,60

Le bromure (*a*), fusible à 182°-183°, est celui des trois qui se forme en plus grande abondance.

Aucun de ces trois tétrabromures n'est identique aux bromures de biallyle et d'allypropényle.

Le liquide (*d*), séparé en essorant la masse des bromures solides que nous venons d'isoler et d'examiner, est en petite quantité par rapport à eux. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 1366
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 2560

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ¹⁰ Br ¹ .
Br.	79,73	79,60

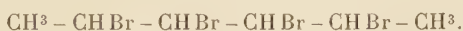
Ce produit est donc isomérique avec les précédents.

Pour savoir de quel carbure, C⁶H¹⁰, dérivent ces bromures, je les ai soumis à l'action de la potasse alcoolique. Les composés *a*, *b* et *c* donnent naissance par perte de 4 HBr à un seul et même carbure C⁶H⁶, fusible à 64°, identique avec celui que j'ai obtenu synthétiquement par l'oxydation de l'allylénure cuivreux, et dont la formule de constitution est, comme je le démontrerai dans la suite :

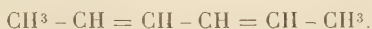


On peut le désigner sous le nom de *diméthylbiacétylène*.

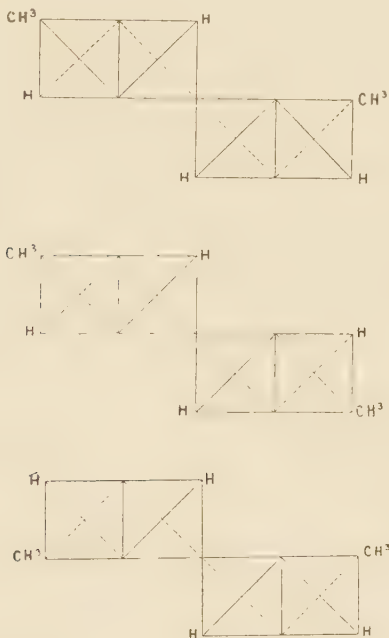
Ceci prouve que ces trois tétrabromures ont la formule



Leur isomérisie est donc physique et le carbure, C^6H^{10} , qui leur a donné naissance, a pour constitution



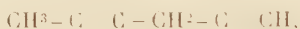
Il peut être appelé *bipropényle*, et la théorie fait prévoir trois isomères stéréochimiques dont la présence dans le carbure brut, bouillant de 77° à 88° , se révèle par l'absence d'un point d'ébullition net :



Ces trois schémas ne sont pas superposables et toute autre combinaison se confond avec une de celles-ci, à

cause de la liaison mobile qui réunit les deux groupes éthyléniques.

Le bromure liquide (*d*), traité par la potasse alcoolique, fournit un liquide qui passe vers 80° et un carbure solide, qui est le diméthylbiacétylène. La formation de ce dernier s'explique par le fait de la présence dans ce liquide des bromures (*a*), (*b*) et (*c*), et probablement de leurs isomères stéréochimiques, qu'il m'a été impossible d'isoler. Quant au carbure bouillant à 80°, c'est de l'allylallylène



dont l'étude va suivre et qui résulte de l'action de la potasse sur les bromures d'allylpropényle. Il existe donc, dans le bipropényle 77°-88°, une petite quantité d'allylpropényle. En résumé, l'élimination de HI dans le diiodhydrate de biallyle s'est faite de deux manières différentes (*voir* p. 36), et on obtient un mélange des bipropényles et des allylpropényles.

Mais, quand on traite le diiodhydrate par la potasse alcoolique très concentrée au réfrigérant ascendant, de manière à laisser le carbure pendant plusieurs heures avec la potasse, on n'obtient plus, par l'action du brome, de bromure liquide. Ce fait prouve que, dans ces conditions, il ne se forme plus d'allylpropényle et que le bromure liquide (*d*) provenait de ce corps. Afin de vérifier cette conclusion, j'ai tenté la transformation directe de l'allylpropényle en bipropényle. A cet effet, les fractions 64°-66° et 66°-72°, obtenues dans la préparation de l'allylpropényle, ont été chauffées séparément, en tubes scellés, à 100°, pendant six heures, avec 4 à 5 volumes de potasse alcoolique très concentrée. Le liquide distillé, débarrassé avec soin de l'alcool par lavage avec l'eau et séché, distille de 76° à 83°. Son point d'ébullition s'est donc élevé et a atteint celui des bipropényles.

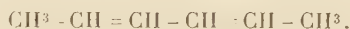
L'action du brome sur ce carbure transformé ne fournit plus de bromure liquide (*d*), mais donne les trois bromures (*a*), (*b*), (*c*) des bipropényles.

Il n'y a donc pas lieu de s'étonner de la formation d'une certaine quantité de bipropényle dans la préparation de l'allylpropényle et de la présence du bromure (*a*) dans les produits de l'action du brome sur ce dernier carbure.

Je ferai remarquer que ce cas est le premier exemple d'une transposition moléculaire dans un carbure éthylénique :



se transforme en



Rapprochant ce résultat de ceux de M. Favorsky (¹), qui concernent les transformations des carbures acétyléniques vrais en acétyléniques substitués, je crois pouvoir énoncer ce fait général que, par migration moléculaire, sous l'influence de la potasse alcoolique, les carbures tendent à prendre une formule plus symétrique et les groupes CH^3 à se former aux extrémités de la chaîne.

J'ai, enfin, fait la même opération sur le biallyle; il ne subit aucune altération, même à 150°. J'attribue cette stabilité à la symétrie parfaite de sa molécule.

Action de la potasse alcoolique sur le diiodhydrate de biallyle liquide.

Cet iodhydrate, traité de la même façon que son isomère solide, donne naissance à un carbure bouillant de 77° à 84°, dont les tétrabromures sont identiques aux précédents.

Je suis donc amené à considérer le diiodhydrate de biallyle liquide comme un isomère stéréochimique du diiod-

(¹) *Bull. de la Soc. Chim.*, t. LXV, p. 247; 1886.

hydrate solide. D'ailleurs, les considérations exposées dans l'Introduction font admettre, comme pour les tétrabromures de biallyle, l'existence de deux formes isomériques différentes et de deux seulement.

CHAPITRE III.

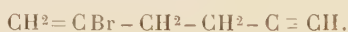
CARBURES EN C^6H^6 .

I. — *Bipropargyle (biallylényle)*.

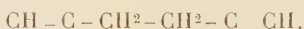
M. Henry, en 1872 ⁽¹⁾, obtint, par l'action de la potasse ou de la soude caustique sur le tétrabromure de biallyle, du biallyle bibromé, $C^6H^8Br^2$, et un carbure acétylénique vrai, C^6H^6 , qu'il désigna sous le nom de *dipropargyle*.

Plus tard ⁽²⁾, il indiqua un procédé plus avantageux, qui consiste à employer la potasse alcoolique en excès; cette méthode lui fournit les mêmes corps; enfin il constata ⁽³⁾ qu'à côté de ces deux produits il se formait le composé intermédiaire C^6H^7Br , passant vers 150° et qui est probablement, dit-il, un mélange d'isomères.

Le départ de 3HBr ne peut se faire qu'en donnant les produits suivants :



Ces deux monobromallylallylènes par perte de HBr devaient conduire au carbure biacétylénique



J'ai repris cette étude et j'ai apporté les modifications suivantes au procédé de préparation. Je jette par petites

⁽¹⁾ *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. V, p. 456.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. VI, p. 956.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. XIV, p. 400.

portions un des bromures de biallyle finement pulvérisé dans un ballon chauffé au bain d'huile à 110°. Ce ballon contient, en quantité quadruple de celle qu'exige la théorie, de la potasse alcoolique préparée à chaud par digestion de 7 à 8 parties de potasse avec 5 parties d'alcool à 95°. La réaction est vive. Le bromure de potassium se dépose dès le début et le produit alcoolique qui distille est condensé à l'aide d'un réfrigérant descendant et recueilli dans une fiole entourée d'eau glacée. On évite ainsi de maintenir le carbure formé en contact avec un excès de potasse alcoolique, ce qui pourrait provoquer une transposition moléculaire, comme l'ont montré M. Favorsky (¹) et, plus tard, M. Béhal (²) pour des températures élevées. Quand tout le bromure de biallyle a été employé, on continue la distillation en essayant de temps en temps si le produit qui passe est plus léger que l'eau. On recueille à part les produits qui distillent ensuite. Ces derniers consistent principalement en allylallylènes bromés, mélangés avec une certaine quantité de carbure. Un nouveau traitement de ces produits par la potasse alcoolique donne une portion de carbure qui est jointe à la première. Le liquide surnageant est décanté, lavé à l'eau un grand nombre de fois, séché sur le chlorure de calcium et distillé à l'aide d'un appareil à 10 plateaux de Le Bel et Henninger. J'ai obtenu les fractions suivantes :

83° - 88° la plus abondante.
 88 - 135
 135 - 150
 150 - 155

et un résidu très faible se décomposant à la distillation.

Par rectifications, ces fractions finissent par se séparer

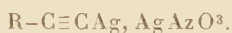
(¹) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XLV, p. 247; 1886.

(²) *Ibid.*, t. XLIX, p. 577; 1888.

en carbures bouillant de 83° à 88° et en produits bromés passant de 130° à 155°. La portion intermédiaire est un mélange des deux. La portion 83°-88°, dont la majeure partie passe de 85° à 86°, est le dipropargyle de M. Henry. Le rendement en carbure est de 35 à 40 pour 100 de la quantité théorique.

L'analyse et la densité de vapeur du carbure (82°-85°) conduisent M. Henry à la formule C^6H^6 ; cependant, les dosages des composés cupriques et argentiques ne s'accordent pas avec les formules $C^6H^4Cu^2$ et $C^6H^4Ag^2$.

Pour expliquer les résultats de ces dosages, M. Henry admet qu'il se fixe deux molécules d'eau, ce qui donne les composés $C^6H^4Cu^2, 2H^2O$ et $C^6H^4Ag^2, 2H^2O$. Depuis, on a constaté que les analyses des composés organométalliques des carbures acétyléniques ne donnent jamais de bons résultats, à moins d'opérer, comme le fait M. Béhal (¹), au moyen du nitrate d'argent en solution alcoolique. Dans ce cas, il se fixe une molécule de nitrate d'argent et les précipités blancs, souvent cristallins, ont pour formule :



Ce réactif précieux permet de fixer, par un simple dosage d'argent, la constitution de ces carbures, ainsi que l'a montré cet auteur pour tous les cas qu'il a examinés et qui concernent les carbures mono-acétyléniques vrais.

J'ai été amené à penser que le bipropargyle n'était pas un corps unique et j'ai cherché à le démontrer directement. A cet effet, le carbure qui passe de 83° à 88° a été soumis à une réfrigération intense, ce qui détermine une solidification partielle. A la température de -60°, on obtient une masse pâteuse qui est essorée par le procédé indiqué p. 25 et appliqué aux diiodhydrates de biallyle. Elle

(¹) *Bulletin de la Soc. Chim.*, t. XLIX, p. 335; 1888.

se scinde en un carbure solide, fusible à -6° et un liquide qui ne se congèle plus à -50° , et contient en dissolution une certaine quantité du précédent.

Le carbure fusible à -6° a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière employée.....	gr 0,1954
Acide carbonique.....	0,6597
Eau.....	0,1371

soit, en centièmes,

		Théorie pour C^6H^6 .
C.....	92,08	92,30
H.....	7,79	7,69

La densité de vapeur a été prise par la méthode de M. V. Meyer, dans la vapeur d'alcool amylique.

Matière employée.....	0 ^{gr} , 1082
Volume d'air déplacé.....	33 ^{cc} , 8
Hauteur barométrique corrigée..	761 ^{mm} , 9
Température à laquelle a été faite la lecture.....	14 ^o , 5

ce qui donne :

		Calculé pour C^6H^6 .
D.....	2,64	2,70

Ce carbure répond donc exactement à la formule C^6H^6 . J'en ai préparé le dérivé argentique en employant le procédé de M. Béhal.

Dans ce composé argentique, j'ai dosé l'argent et, afin de n'avoir aucun doute, j'ai aussi déterminé directement l'azote par la méthode de Pelouze, reposant sur la décomposition de l'acide azotique par le chlorure ferreux.

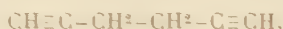
I. Matière employée.....	gr 0,2095
Chlorure d'argent.....	0,1897
II. Matière employée.....	0,5487
Fer (métal) qui a passé à l'état de Fe^2Cl^2	0,2599

ce qui conduit à

	I.	II.	Théorie pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{Ag}^2, 2\text{AgAzO}^1$.
Ag.....	68,15	»	68,3
Az.....	»	3,96	4,43

Le dosage d'azote donne des résultats un peu faibles : cela s'explique, car le bipropargyle régénéré est partiellement attaqué par le chlore naissant, qui ne se porte pas entièrement sur le protochlorure de fer. En effet, la liqueur additionnée d'eau donne un léger trouble qui ne peut être dû qu'à des traces de produits organiques chlorés.

Le bipropargyle ou biallylényle, carbure biacétylénique



est donc le corps fusible à -6° . Il bout à $86^\circ-87^\circ$ sous la pression normale. Sa densité à 0° est 0,8191. C'est un liquide mobile incolore, stable à la température ordinaire, à la condition qu'on le conserve à l'abri de l'air. Il présente les réactions des carbures acétyléniques vrais, décrites par M. Henry. Un échantillon conservé depuis plusieurs mois a gardé le même point de fusion. Soumis à l'action de la potasse alcoolique vers 100° , il ne se congèle plus qu'à des températures de plus en plus basses et inférieures à -6° ; après quelques heures de chauffe, il s'est entièrement polymérisé.

Le carbure liquide qui est séparé par filtration du produit fusible à -6° , et dont le point de congélation est à -47° , a été également précipité par la solution alcoolique de nitrate d'argent. Le précipité argentique renfermé de

l'acide nitrique et a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière employée	0,1270
Chlorure d'argent	0,1084

soit, en centièmes,

Théorie		
	pour	pour
	$C^6H^1Ag^2, 2AgAzO^2.$	$C^6H^2Ag, AgAzO^2.$
Ag ... 64,2	68,3	60,84

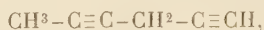
Enfin, le carbure brut (83°-85°), qui a été obtenu dans une préparation de bipropargyle et dont le point de congélation était — 20°, a été traité par le même réactif. Sa combinaison argentique a donné les chiffres :

Matière employée	0,1768
Chlorure d'argent	0,1582

soit, en centièmes,

Théorie		
	pour	pour
	$C^7H^1Ag^2, 2AgAzO^2.$	$C^7H^2Ag, AgAzO^2.$
Ag ... 67,3	68,3	60,84

Ces résultats montrent que le carbure liquide est un mélange de bipropargyle vrai et d'un carbure mono-acétylénique

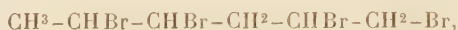


résultat d'une transposition moléculaire du carbure biacétylénique vrai sous l'influence de la potasse alcoolique, dans la préparation du bipropargyle.

Je poursuis l'étude de ce carbure fusible à — 6°, dont je viens de signaler l'existence et les propriétés caractéristiques.

II. — *Allylénylallylène.*

Préparation. — J'ai étudié l'action de la potasse alcoolique très concentrée sur les bromures d'allylpropényle



en employant la méthode qui a été décrite pour la préparation du bipropargyle (*voir* p. 42). Le produit alcoolique de la distillation est versé dans l'eau, qui sépare un carbure surnageant. On agite ce carbure avec de l'eau. Il est nécessaire dans ce cas, comme dans les précédents, de répéter cette dernière opération un grand nombre de fois si l'on veut éliminer la totalité de l'alcool. Le carbure séché sur le chlorure de calcium est rectifié, il passe de 78° à 83°.

Il ne m'a pas été possible d'obtenir un point d'ébullition absolument fixe, même en opérant sur le carbure régénéré, par l'acide chlorhydrique, de sa combinaison cuprique. Son analyse, cependant, donne les chiffres qui correspondent exactement à la formule C^6H^6 :

Matière employé	^{gr} 0,1874
Acide carbonique.....	0,6318
Eau.....	0,1325

soit, en centièmes,

		Theorie pour C^6H^6 .
C.....	91,94	92,30
H.....	7,85	7,69

Sa densité de vapeur, prise par la méthode de M. V. Meyer dans la vapeur d'alcool amylique, a donné les résultats suivants :

Matière employée	0 ^{gr} , 1366
VOLUME d'air déplacé.....	42 ^{cc} , 4
Hauteur barométrique corrigée..	752 ^{mm} , 6
Température à laquelle la lecture a été faite.....	17°

ce qui donne :

		Théorie pour C ⁶ H ⁶ .
D.....	2,72	2,70

Ce carbure est acétylénique vrai, car il donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune et, avec les réactifs argentiques, des précipités blancs.

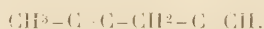
La solution saturée de nitrate d'argent dans l'alcool à 95° laisse déposer un précipité qui m'a donné à l'analyse des résultats correspondant exactement à la formule C⁶H³Ag, AgAzO³ :

Matière employée.....	0,2714
Chlorure d'argent.....	0,2186

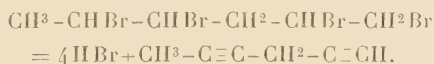
soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ³ Ag, AgAzO ³ .
Ag.....	60,6	60,84

Ce carbure est donc monoacétylénique vrai et sa formule ne peut être que la suivante :



Sa formation au moyen des bromures d'allylpropényle s'exprime par l'équation



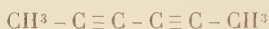
Les résultats sont identiques quel que soit celui des deux tétrabromures employés.

G.

4

On peut désigner ce carbure par le nom d'*allylénylallylène*.

Propriétés. — L'allylénylallylène est un liquide incolore, bouillant à 78°-83° sous la pression normale. Je n'ai pas réussi à le solidifier en le maintenant longtemps à la température de — 60°; sa densité à 0° est 0,8250. Il ne se conserve pas sans altération; au bout de quelques mois, il s'épaissit progressivement. La potasse alcoolique à 100° le polymérise rapidement. J'ai constaté que, dans ce cas, il ne se forme pas de diméthylbiacétylène



par migration moléculaire, comme on aurait pu s'y attendre.

Je rappellerai que j'ai isolé, dans la préparation du bipropargyle, un carbure monoacétylénique qui est vraisemblablement identique à l'allylénylallylène. Ces deux carbures ont en effet les mêmes caractères physiques, se comportent de même vis-à-vis des réactifs et notamment de la potasse alcoolique. Je me propose de continuer leur étude de façon à démontrer leur identité complète. Les difficultés que j'ai rencontrées dans la préparation de ces substances m'ont arrêté jusqu'ici.

III. — Diméthylbiacétylène.

Nous avons déjà signalé la formation de ce carbure par l'action de la potasse alcoolique sur les tétrabromures de bipropényle. Je l'avais d'abord obtenu par un procédé tout différent, qui en fixe la constitution, et que je vais décrire.

Glaser ⁽¹⁾, en agitant à l'air la combinaison cuivreuse de phénylacétylène $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C})^2\text{Cu}^2$ avec une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool obtint le diphenyl-

(¹) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. II, p. 422.

biacétylène, auquel il attribua la formule



J'ai soumis l'allylénure cuivreux $(\text{C}^3\text{H}_3)_2\text{Cu}^2$ à des oxydations ménagées; par analogie je devais obtenir le diméthylbiacétylène. L'allylène employé a été préparé par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de propylène, d'après le procédé de Markownikow ⁽¹⁾. Le propylène avait été obtenu par la méthode de MM. Gladstone et Tribe ⁽²⁾, qui consiste à faire réagir l'iodure d'allyle sur le couple zinc-cuivre en présence d'alcool. Dans cette dernière préparation, j'ai remarqué que l'on obtient toujours en même temps que le propylène une quantité notable de biallyle dont la production s'explique naturellement par l'équation



Ce fait est d'autant plus remarquable que la réaction se passe à basse température et qu'il m'a été impossible jusqu'ici d'obtenir dans les mêmes conditions le doublement de molécules plus simples, comme le bromure d'éthylène, l'iodhydrique et la bromhydrique du glycol, la bromacétine et l'iodacétine du glycol, le bromacétal, l'iodaldéhyde, etc.

Le propylène est recueilli dans le brome refroidi à 0° et le bromure est distillé au bain d'huile; le résidu contient les bromures de biallyle.

On fait passer l'allylène provenant de l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de propylène dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. Le précipité jaune d'allylénure cuivreux est essoré à la trompe et lavé à l'eau ammoniacale. L'allylénure cuivreux, séché sur l'acide sulfurique, se conserve; mais, si on l'expose à l'air

⁽¹⁾ *Annalen der Chem.*, t. CXVIII, p. 332.

⁽²⁾ *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. VI, p. 1550.

humide, il bleuit et prend une odeur particulière qui témoigne de son altération et, si on le reprend par l'eau chaude, on voit surnager des gouttelettes d'un carbure. On pourrait donc, par un procédé qui rappelle celui de Glaser, procéder à l'oxydation de l'allylénure cuivreux; mais l'oxydant le plus avantageux est le ferricyanure de potassium. M. Baeyer (1), dans son remarquable travail sur les acides acétylène-carboniques, avait indiqué l'emploi du ferricyanure avec de la potasse. J'ai reconnu, du moins dans le cas de la combinaison cuivreuse de l'allylène, que cette addition est inutile. Voici comment il convient d'opérer. La combinaison cuivreuse, essorée à la trompe et dont le poids réel a été déterminé par un dosage fait avec une petite quantité séchée dans le vide sur l'acide sulfurique, est employée par portions de 16^{gr} rapportées à l'état sec, délayées dans 150^{gr} à 200^{gr} d'eau. Le tout est introduit dans une cornue; puis on ajoute d'un seul coup une solution contenant 90^{gr} de ferricyanure de potassium. On chauffe et l'on fait en même temps passer un courant de vapeur d'eau, de façon à entraîner le plus rapidement possible le produit de la réaction. Il se condense dans le récipient une matière solide qu'on sépare par filtration. Ce produit est recueilli, soumis à la distillation; il passe tout entier, sans résidu, de 120° à 130° sous la pression normale.

Son analyse a donné les résultats suivants :

		gr
Matière employée.....		0,1804
Acide carbonique.....		0,6080
Eau.....		0,1282
soit, en centièmes,		
		Calculé pour C ₂ H ₂
C.....	91,90	92,30
H.....	7,89	7,69

(1) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. XVIII, p. 674.

La densité de vapeur a été prise par la méthode de M. V. Meyer, en opérant dans la vapeur d'aniline, et voici les chiffres obtenus :

Matière employée.....	0 ^{sr} ,0980
Volume d'air déplacé.....	29 ^{cc} ,8
Hauteur barométrique corrigée.....	757 ^{mm} ,4
Température à laquelle la lecture a été faite.	22°

ce qui donne :

		Théorie pour C ⁶ H ⁶ .
D.....	2,83	2,70

Ces résultats montrent que le corps solide est un carbure de la formule C⁶ H⁶. Les rendements de la préparation que je viens d'indiquer sont de 50 pour 100 de la quantité théorique, si l'on attribue à l'allylénure cuivreux la formule (C³ H³)² Cu².

Le mode de formation de ce carbure conduit déjà à lui donner la formule



Propriétés. — Ce carbure a une odeur assez agréable et tout à fait caractéristique : c'est celle de l'allylénure cuivreux qui s'altère à l'air humide. Il fond à 64° et bout de 129° à 130° à la pression ordinaire sans décomposition. Il est plus léger que l'eau. Il se sublime avec la plus grande facilité et donne ainsi de petits prismes se présentant avec plusieurs modifications; ils éteignent obliquement la lumière polarisée. La rapidité avec laquelle il se sublime n'a pas permis de les mesurer. Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, etc. . . Il se conserve sans altération en flacons bouchés. Ce carbure est remarquablement stable; il ne détone pas par le choc; il supporte des températures élevées; cependant si l'on porte brusquement

sa vapeur à une température voisine du rouge naissant, il fuse en laissant un résidu charbonneux.

Ni le chlorure cuivreux ammoniacal, ni les réactifs argentiques ne donnent de précipités. Ce carbure n'est donc pas un composé acétylénique vrai; ce qui confirme la formule donnée plus haut.

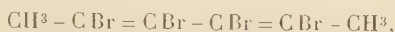
Action du brome. — Le brome agit sur le carbure avec une très grande énergie; mais, pour obtenir un produit d'addition sans qu'il y ait substitution, il faut opérer de la manière suivante :

Le carbure est dissous dans une grande quantité de sulfure de carbone ou de chloroforme et refroidi à -15° . Le brome est dilué dans le double de son volume du même dissolvant et également refroidi. On verse ensuite la solution renfermant le brome dans celle du carbure jusqu'à ce que la coloration soit persistante; il faut faire en sorte que la température ne s'élève pas au-dessus de 0° . Dans ces conditions, on n'observe aucun dégagement d'acide bromhydrique. Le dissolvant est évaporé à froid et le résidu solide est soumis à deux cristallisations dans la benzine. On obtient des cristaux fusibles à 48° qui, à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

Poids de la matière	0 ^{gr} , 4900	
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 3588	
soit, en centièmes,		
		Théorie pour C ⁶ H ⁶ Br ⁴ .
Br.....	80,36	80,40

Il y a donc eu addition de 4 atomes de brome à ce carbure. Il est impossible de fixer davantage de brome sans avoir en même temps des produits de substitution, soit que l'on fasse agir lentement les vapeurs de brome dans l'obscurité sur le tétrabromure, soit qu'on opère à la lumière solaire avec du brome pur ou dilué.

La formule du bromure est certainement



car il n'existe pas dans ce bromure de groupe CBr^2 , comme le prouvent les tentatives infructueuses que j'ai faites pour obtenir une réaction avec la phénylhydrazine. On doit donc admettre qu'il est sinon impossible, du moins fort difficile de rompre les deux doubles liaisons qui restent par simple addition de brome.

La considération des isoméries stéréochimiques auxquelles peut donner lieu la formule que j'attribue au bromure conduit à penser qu'il ne peut exister que sous une seule forme isomérique (*voir* Introduction, p. 17). Or il m'a été impossible, en soumettant une quantité notable de ce bromure à des cristallisations fractionnées répétées, de trouver des cristaux d'une seconde espèce différente. Ce bromure fond à 48° ; il se dissout aisément dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le benzène, le chloroforme, etc.... L'action de la potasse alcoolique, de l'amalgame de sodium et du couple zinc-cuivre en présence d'alcool régénèrent le carbure primitif.

Hydratation. — On sait que les carbures acétyléniques vrais ou substitués donnent naissance, lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide sulfurique, à des acétones, tandis que les carbures biéthyléniques conduisent à des glycols ou à des anhydrides. Cette réaction peut être considérée comme distinctive de ces deux classes de carbures.

J'ai donc procédé à l'hydratation de la manière suivante :

Le carbure finement pulvérisé est introduit par petites portions dans l'acide sulfurique ordinaire refroidi à zéro. On agite fréquemment la masse; le carbure se dissout peu à peu. La liqueur se fonce, mais on n'observe pas un dégagement appréciable d'acide sulfureux. On verse ensuite avec précaution la solution sulfurique dans l'eau glacée; il surnage un corps huileux. On neutralise par le carbonate

de potasse et on épuise par l'éther qui, après distillation, laisse un liquide qui, soumis à plusieurs distillations fractionnées, ne passe pas à point fixe.

Il bout de 143° à 152° sous la pression normale. Les fractions 143° - 147° et 147° - 152° ont été soumises à l'analyse.

I. — *Analyse de la portion 143° - 147° .*

Poids de la matière.....	^{gr} 0,2274
Acide carbonique	0,5828
Eau.....	0,1770

II. — *Analyse de la portion 147° - 152° .*

Poids de la matière.....	^{gr} 0,2201
Acide carbonique	0,5873
Eau.....	0,1704

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour C^6H^8O .	Calculé pour $C^6H^{10}O^2$.
C.....	69,87	72,77	75,00	63,15
H.....	8,64	8,60	8,33	8,77

Ces résultats sont intermédiaires entre ceux qu'exigent la monocétone non saturée C^6H^8O et la dicétone $C^6H^{10}O^2$. J'ai réussi à isoler la première de ces acétones en traitant le mélange par la potasse aqueuse ; une portion seulement du liquide se dissout. On recueille la partie qui est insoluble en la dissolvant dans l'éther. Le résidu du traitement, après distillation préalable, passe entièrement de 149° à 150° .

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	^{gr} 0,2181
Acide carbonique	0,5968
Eau.....	0,1676

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ⁸ O.
C.....	74,62	75,00
H.....	8,53	8,33

La densité de vapeur a été prise, d'après la méthode de V. Meyer, dans la vapeur de naphthaline.

Poids de la matière.....	0 ^{gr} , 0758
Volume d'air déplacé.....	18 ^{cc} , 6
Hauteur barométrique corrigée.....	758 ^{mm} , 3
Température à laquelle la lecture a été faite.	11°, 5

ce qui donne :

		Théorie pour C ⁶ H ⁸ O.
D.....	3,33	3,32

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la formule d'une acétone non saturée, C⁶H⁸O, qui peut se représenter, en raison des analogies avec les carbures mono-acétyléniques substitués, par le schéma



Il se pourrait du reste que l'autre cétone possible

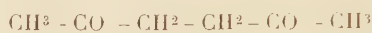


se produisît, en quantité très petite.

Ce liquide est légèrement coloré en jaune; son odeur assez agréable devient piquante, par suite de l'oxydation à l'air du composé. Sa densité à 0° est 0,9137 : c'est bien une acétone; elle se combine immédiatement à froid avec la phénylhydrazine; elle est non saturée, car elle fixe du brome avec la plus grande facilité.

Quant à la partie soluble dans la potasse, elle est vraisemblablement formée de dicétones, dont l'une au moins

en position β , car si l'on traite la solution potassique neutralisée au moyen de l'acide acétique par l'acétate de cuivre, on obtient une petite quantité d'un dérivé cuprique formé de petits prismes violets, fusibles à 197° - 198° , qui présentent tous les caractères des sels de dicétones (solubilité dans le chloroforme, l'alcool et volatilité). On voit, en effet, avec la formule adoptée pour le carbure, qu'il peut y avoir trois dicétones



Acétonylacétone.



Acétylpropionyl-
méthane.



Bipropionyle.

J'ai seulement constaté qu'il ne se faisait pas d'acétonylacétone.

Les faits que je viens d'exposer sont bien d'accord avec la formule du carbure que j'ai admise.

On peut en trouver de nouvelles confirmations dans les actions du chlorure mercurique et de la potasse alcoolique.

Action du chlorure mercurique. — Cette action peut servir à caractériser les carbures acétyléniques; elle les transforme, d'après la méthode de Kutscherow (¹), en produits d'hydratation. Il y a généralement précipitation des carbures sous la forme de composés mercuriques qui ne présentent pas une composition bien définie et qui sont détruits par l'eau en donnant naissance à des acétones.

Lorsque l'on traite la solution alcoolique étendue du carbure par une solution de bichlorure de mercure dans

(¹) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. XVII, p. 113.

le même dissolvant, on n'obtient pas de précipité et le carbure reste inaltéré. Mais, si l'on porte le mélange en tubes scellés à la température de 100°, le carbure disparaît peu à peu et, au bout de six jours de chauffe, on retire par la distillation un liquide qui passe vers 145° à la pression ordinaire. Ce résultat est semblable à celui auquel conduit l'hydratation par l'acide sulfurique. J'ai cherché à isoler de ce mélange le composé qui m'avait donné la combinaison cuprique cristallisée, fusible à 197°-198°. A cet effet, la solution alcoolique primitive a été additionnée d'une solution aqueuse saturée d'acétate de cuivre, tant qu'il y a formation de précipité. Ce produit, soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool, fond à 197°-198° et donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière employée	0,3735 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,6772
Eau	0,2170

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ¹² H ¹⁸ O ⁴ Cu.
C.	49,45	49,75
H.	6,15	6,21

Seules les β-dicétones, comme l'ont montré d'abord M. A. Combes, puis M. Claisen, sont capables de donner des dérivés métalliques; ce qui me conduit à admettre que le composé cuprique analysé est celui d'une dicétone dont la formule est



C'est l'acétylpropionylméthane, qui a déjà été obtenu par M. Claisen (¹), au moyen de sa méthode générale de

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, t. LI, p. 496. C'est par erreur, ainsi qu'il résulte d'une communication personnelle de M. Claisen, que

préparation des β -dicétones. J'ai pu, grâce à l'obligeance de ce savant, comparer mon sel de cuivre à celui que donne l'acétylpropionylméthane préparé par lui et pu reconnaître ainsi la complète identité de ces deux composés, qui fondent tous les deux à 197° - 198° .

La synthèse de cette dicétone est une nouvelle vérification de la formule du carbure solide, C^6H^6 .

Action de la potasse alcoolique. — J'ai constaté d'abord que le carbure n'est que très lentement attaqué à la température de 100° par ce réactif, même très concentré. Mais si l'on prolonge cette action au moins pendant 12 heures, en tubes scellés, ou bien si l'on opère à 130° pendant trois ou quatre heures, on s'aperçoit que le carbure disparaît complètement, et donne naissance à un liquide jaune et mobile que l'on voit surnager après refroidissement. On décante et l'on y joint ce qui se précipite de la solution alcoolique par addition d'eau. Cette substance est séchée sur le chlorure de calcium et soumise à la distillation; elle passe de 169° à 170° sous la pression ordinaire et de 72° à 73° sous 20^{mm} .

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de la matière.....	gr 0,1960
Acide carbonique.....	0,5561
Eau	0,1734

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^6H^{12}O$.
C	77,36	77,4
H	9,77	9,6

La densité de vapeur, prise d'après la méthode de

dans ce Mémoire le point de fusion indiqué pour le sel de cuivre de l'acétylpropionylméthane est 178° .

M. V. Meyer, dans la vapeur de naphthaline, a donné les chiffres suivants :

Poids de la matière.....	0 ^{gr} , 1149
Volume d'air déplacé.....	22 ^{cc} , 3
Hauteur barométrique corrigée.	740 ^{mm}
Température à laquelle la lecture a été faite.....	14°

ce qui donne :

		Théorie pour C ⁸ H ¹² O.
D.....	4,33	4,29

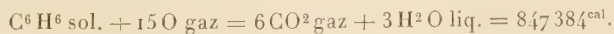
Le corps obtenu répond donc à la formule C⁸H¹²O. Ce résultat est intéressant en ce qu'il présente le premier cas de la formation d'une oxéthylène par fixation d'alcool sur un carbure acétylénique substitué. M. Faworsky (1) croit avoir réalisé cette addition dans le cas de l'allylène, mais ce fait est resté isolé et il n'est même pas démontré d'une façon absolue.

Ce composé oxéthylé est un liquide dont la densité à 0° est 0,8956. Il est légèrement coloré en jaune; il possède une odeur éthérée agréable; exposé à l'air, il paraît s'oxyder et prend une odeur piquante.

La chaleur de combustion du carbure solide a été déterminée par M. Louguinine (2), au moyen de la bombe calorimétrique de M. Berthelot.

Je transcris les résultats obtenus :

Cinq expériences ont donné, pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} de matière, des nombres dont la moyenne est égale à 10863^{cal},9; ce qui, par molécule, conduit à



(1) *Journal de la Société chimique et physique russe*, 1888 (I), p. 518.

(2) *Comptes rendus de l'Ac. des Sciences*, 1888, t. I, p. 1472.

La chaleur de combustion du bipropargyle a été trouvée, par MM. Berthelot et Ogier (¹), égale à 853^{cal},600, nombre voisin de celui du diméthylbiacétylène. La chaleur de combustion de la benzine déterminée par M. Berthelot (²) est plus faible : 776^{cal},000.

Le bipropargyle n'étant pas un carbure unique, il y aurait intérêt à reprendre ces déterminations calorimétriques sur les carbures biacétylénique et monoacétylénique vrais, isomères du diméthylbiacétylène, et de poursuivre l'étude thermique de ces délicates isoméries.

Tous les résultats que je viens d'exposer nous conduisent à admettre pour le carbure solide la formule



La connaissance de cette constitution donne une confirmation expérimentale précieuse de l'hypothèse que j'ai faite plus haut sur l'isomérisie des trois tétrabromures dérivés du bipropényle. Je les ai considérés en effet comme présentant une isomérisie purement géométrique. La seule formule du tétrabromure de bipropényle qui, par perte de 4 HBr, puisse conduire à l'isomère solide, C⁶H⁶, est en effet



Or j'ai indiqué (*voir* p. 38) que ces trois bromures engendrent, par l'action de la potasse alcoolique, le diméthylbiacétylène.

C'est là un exemple remarquable de la disparition de l'isomérisie conformément au mode de représentation actuellement adopté en Stéréochimie. On ne peut le comparer mieux qu'à la disparition du pouvoir rotatoire dans les dérivés d'un corps actif, où deux des groupes liés au car-

(¹) *Comptes rendus de l'Ac. des Sciences*, t. XCI, p. 781.

(²) *Annales de Chimie et de Phys.*, 5^e série, t. XIII, p. 15.

bone primitivement asymétrique deviennent égaux. Je puis donc conclure avec certitude à l'exactitude de la formule que j'avais admise pour le bipropényle.

CHAPITRE IV.

DIVINYLGLYCOL.

Pour obtenir de nouveaux carbures normaux à 6 atomes de carbone, je me suis adressé à un corps qui n'avait pas encore été obtenu, au divinylglycol, dont la formule est



Ce composé est intéressant en lui-même et, comme il m'a amené à des résultats d'un autre ordre, je commencerai par décrire sa préparation et ses principales propriétés, desquelles on peut conclure sa constitution.

Il s'obtient par l'hydrogénation de l'acroléine.

Préparation de l'acroléine. — J'ai étudié soigneusement cette préparation au point de vue des rendements que l'on peut obtenir et je me suis arrêté à un mode opératoire qui est une modification du procédé de M. Romburgh (1).

Il repose sur la méthode classique qui consiste à faire réagir le bisulfate de potassium sur la glycérine.

La glycérine (220^{gr}) qui a été préalablement chauffée dans le vide jusqu'à commencement de distillation, et qui est par conséquent privée d'eau, est additionnée la veille de bisulfate de potassium (500^{gr}) très finement pulvérisé. Le mélange est fait dans un ballon en verre épais d'une capacité de 2^{lit}, 5 à 3^{lit} et on y ajoute (150^{gr} à 200^{gr}) de sulfate neutre de potassium sec, qui a pour but d'empêcher l'action nuisible des vapeurs d'anhydride sulfurique qui se

(1) *Bulletin de la Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 550.

produisent dans le courant de l'opération et déterminent fréquemment une polymérisation immédiate de l'acroléine. Cette addition est absolument nécessaire quand on emploie le bisulfate commercial. Le ballon est muni d'un long réfrigérant aboutissant à une fiole entourée d'eau glacée. On chauffe à petit feu. Pendant les premiers quarts d'heure a lieu la dissolution des sulfates et il passe principalement de l'eau avec un peu d'acroléine. La masse se colore peu à peu; la mousse devient de plus en plus abondante et, comme elle tend à remplir brusquement le ballon, l'opération doit être surveillée avec la plus grande attention. Au bout d'une heure et demie environ, tout danger d'obturation du réfrigérant, et par conséquent d'explosion, est écarté. Les bulles gazeuses deviennent volumineuses et, à partir de ce moment, le mélange qui distille est très riche en acroléine; on chauffe plus vivement et tout est terminé au bout de quatre ou cinq heures.

Le liquide qui distille se sépare en deux couches : l'une est aqueuse; l'autre plus légère est de l'acroléine colorée en brun. Il est extrêmement important de ne pas mélanger les deux liquides et même de ne pas les laisser en contact; aussi obtient-on de meilleurs résultats en employant un récipient qui permet de décanter de temps en temps, durant la préparation, la couche inférieure qui est conservée à 0°. On soumet immédiatement et séparément les deux liquides à la distillation, la couche aqueuse au bain de sel, l'acroléine brute au bain-marie. Ces deux opérations sont faites en même temps; les deux réfrigérants aboutissent à un même serpentín entouré d'eau glacée qui condense complètement l'acroléine qui passe. Pour la purifier, il suffit de la distiller une seconde fois sur de l'oxyde de plomb précipité.

Les rendements en acroléine sont voisins de 40 pour 100 par rapport au poids de la glycérine employée.

Hydrogénation de l'acroléine. — Aucune des tenta-

tives faites jusqu'ici pour hydrogéner l'acroléine n'a abouti, à cause de la polymérisation très prompte de ce composé en présence des acides forts et des alcalis; cependant, pour ne rien omettre, je signalerai la tentative de Linnemann ⁽¹⁾ qui annonça, en 1865, avoir obtenu, par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'acroléine, un corps bouillant entre 160° et 180°, à odeur camphrée, insoluble dans l'eau, se colorant peu à peu à l'air. Il le désigna sous le nom d'*acropinacone* et lui attribua la constitution du divinylglycol; cette étude ne fut pas poussée plus loin.

J'ai repris les expériences de M. Linnemann. Son procédé ne donne que de petites quantités d'un liquide, sans point d'ébullition fixe, qui n'a aucune ressemblance avec le divinylglycol. J'ai ensuite appliqué les divers procédés d'hydrogénation ordinairement employés : le zinc, l'étain, etc. avec les acides chlorhydrique et sulfurique, l'amalgame de sodium et même de baryum, en liqueurs alcalines ou acides. Aucune de ces méthodes ne m'a donné le résultat que je cherchais. Le procédé qui m'a réussi est l'hydrogénation, au moyen du couple zinc-cuivre, de l'acroléine en solution acidulée par l'acide acétique.

200^{gr} d'acroléine sont dissous dans 800^{gr} d'eau glacée, quantité plus que suffisante; le tout est mis dans une fiole de 4^{lit} renfermant 250^{gr} de rubans de zinc, enroulés en spirale, qui ont été recouverts d'une mince couche de cuivre par immersion dans une solution de sulfate de cuivre à 2 pour 100, suivant les indications de MM. Gladstone et Tribe ⁽²⁾.

Il se produit un échauffement considérable et il faut maintenir la fiole dans un mélange réfrigérant.

On verse par petites portions l'acide acétique (350^{gr}) et

⁽¹⁾ *Liebig's Annalen*. Suppl. 3, p. 268.

⁽²⁾ *Journ. Chem. Soc.*, t. XLV, p. 154.

on laisse digérer le tout pendant douze heures. La liqueur est filtrée et épuisée par l'éther un grand nombre de fois. On distille l'éther au bain-marie; le résidu est traité par le carbonate de potasse en excès; on épuise de nouveau par l'éther cinq ou six fois, enfin on chasse ce dissolvant et on distille dans le vide. Après plusieurs rectifications, on obtient une portion très abondante passant entre 99° et 102° sous 1^{cm} , 5 de pression. C'est le divinylglycol brut qui peut servir à l'étude de ses dérivés.

Le rendement par rapport à la théorie s'élève à 20 pour 100 de l'acroléine employée. Ce résultat est remarquable pour une opération de ce genre; on sait, en effet, que l'hydrogénation de l'acétone pure fournit moins de 10 pour 100 de pinacone. Je reviendrai dans un autre travail sur les produits inférieurs et supérieurs de la distillation.

Pour avoir le glycol tout à fait pur, on l'étend de 3 à 4 fois son volume d'eau; il se produit un trouble dû à un liquide insoluble qu'on enlève en agitant avec une petite quantité d'éther. La majeure partie du divinylglycol reste en solution; on la retire en saturant par le carbonate de potasse et épuisant plusieurs fois à l'éther. Après séparation du dissolvant, on rectifie dans le vide et on obtient un liquide qui bout de 101° à 102° , sous une pression de 1^{cm} , 5 de mercure.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière employée	gr 0,2948
Acide carbonique	0,6805
Eau.....	0,2393

soit, en centièmes,

		Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$.
C.....	62,94	63,15
H.....	9,01	8,77

La densité de vapeur a été prise par la méthode de M. V. Meyer, dans la vapeur de benzoate d'amyle :

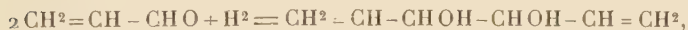
Poids de la matière.....	0 ^{gr} , 1015
Volume d'air déplacé.....	22 ^{cc} , 8
Hauteur barométrique corrigée.....	771 ^{mm} , 33
Température à laquelle la lecture a été faite.	12 ^o

ce qui donne :

		Théorie pour C ⁶ H ¹⁰ O ² .
D.....	3,59	3,53

Ces résultats conduisent à la formule C⁶H¹⁰O². Ce composé est un liquide incolore, d'une consistance semblable à celle du glycol ordinaire, d'une odeur douce, mais devenant rapidement piquante, si le produit est exposé à l'air; sa saveur est très amère. Il bout de 101^o à 102^o sous 1^{cm} de pression et de 197^o à 198^o sous la pression normale, sans altération sensible. Sa densité à 0^o est 1,0169. Soumis à une température de -60^o, il ne se congèle pas; il est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il est nécessaire de le conserver en tubes scellés.

Le composé C⁶H¹⁰O² est un glycol comme le fait prévoir son mode de formation, analogue à celui de la pinacone, qui s'obtient en partant de l'acétone



Action de l'anhydride acétique. — La présence des deux oxhydryles est démontrée par l'action de l'anhydride acétique qui, chauffé en excès en tubes scellés à 150^o pendant cinq heures avec ce composé donne un liquide incolore bouillant à 128^o-129^o sous 4^{cm} de pression, insoluble dans l'eau, dont la densité à 0^o est 1,0510.

Son analyse correspond à la composition d'un éther diacétique.

Matière employée	0 ^{gr} , 2952
Acide carbonique	0 ^{gr} , 6524
Eau	0 ^{gr} , 1900

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{14}O^4$.
C	60,27	60,60
H	7,15	7,07

La densité de vapeur a été prise par la méthode de M. V. Meyer, dans la vapeur de benzoate d'amyle :

Poids de la matière	0 ^{gr} , 1284
Volume d'air déplacé	16 ^{cc} , 2
Hauteur barométrique corrigée	751 ^{mm}
Température à laquelle la lecture a été faite.	19°

ce qui donne :

		Théorie pour $C^{10}H^{14}O^4$.
D	6,80	6,85

Du reste, c'est bien l'éther diacétique d'un glycol; en effet, chauffé à 100° en tubes scellés avec un excès d'une solution titrée de baryte alcoolique, il régénère le glycol, et le dosage de l'acide acétique donne les résultats suivants :

Poids de la matière employée...	0 ^{gr} , 5510
Acide acétique	0 ^{gr} , 3314

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{14}O^4$.
$C^2H^4O^2$	60,15	60,40

C'est donc bien un glycol.

La formule à laquelle je suis arrivé, et qui sera du reste confirmée par les résultats de l'action du brome, montre

que le glycol peut exister sous deux modifications différentes. Il contient, en effet, deux atomes de carbone asymétrique et la molécule peut avoir un plan de symétrie; par conséquent, le glycol que j'ai obtenu peut être, soit un inactif indédoublable, soit un racémique, soit un mélange des deux. La fixité de son point d'ébullition, de celui de son éther diacétique, faisait déjà penser que c'était un produit unique et non pas un mélange de composés inactif et racémique. Mais il était important, pour la suite de ces recherches, de le démontrer d'une manière complète.

M. J.-A. Le Bel, à qui nous devons le dédoublement d'un grand nombre de substances racémiques, a eu l'obligeance de tenter le dédoublement du divinylglycol. Il a réussi à cultiver des moisissures dans des solutions à 1 pour 100; la partie du glycol retrouvée dans la liqueur a été extraite en saturant cette dernière par le carbonate de potasse et en épuisant par l'éther. L'évaporation de ce dissolvant, à basse température, a donné un liquide qui, examiné au polarimètre, a été trouvé tout à fait inactif et qui ensuite, soumis à la distillation, passe à la même température et jouit des mêmes propriétés que le glycol primitif.

Je suis donc fondé à conclure, au moins avec une très grande probabilité, que le divinylglycol, produit unique, est le composé inactif par nature. J'admettrai ce point comme démontré pour tout ce qui suit.

Action du brome. — Cette action confirme la formule qui a été attribuée à ce glycol. Lorsqu'on le traite par cet agent, la réaction est extrêmement violente; la masse se charbonne et il se produit de l'acide bromhydrique en abondance. Pour la modérer, on procède de la façon suivante.

Le glycol (3 p.) est dissous dans le chloroforme (10 p.) et refroidi à -15° ; puis on ajoute peu à peu du brome

(8 p.) dissous dans le double de son volume de chloroforme et également refroidi. On conduit la réaction assez lentement pour que la température ne s'élève pas. Dans ces conditions, il ne se dégage pas d'acide bromhydrique et la masse reste à peu près incolore; les dernières portions de brome se fixent très lentement. Le chloroforme est chassé par un courant d'air et il reste une masse pâteuse qui est essorée à la trompe. La partie solide est ensuite comprimée entre des doubles de papier, puis traitée plusieurs fois par la benzine à froid, jusqu'à ce qu'une prise d'essai du résidu chauffée à 100° ne se colore plus.

La portion insoluble est dissoute dans une quantité suffisante de benzine bouillante. Par refroidissement, il se sépare des aiguilles, qui, purifiées encore une fois par cristallisation dans le même dissolvant, fondent à 174° et qui, examinées au microscope polarisant, sont des prismes très allongés éteignant parallèlement, par rapport à leur longueur.

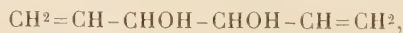
Ces cristaux donnent à l'analyse :

Matière employée	0 ^{gr} , 2698
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 4678

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^6H^{10}Br^4O^2$.
Br	73,77	73,73

Ces résultats correspondent exactement à la formule $C^6H^{10}Br^4O^2$; le glycol fixe donc 4 atomes de brome, ce qu'explique la formule développée



qui présente deux liaisons éthyléniques. Mais le produit que je viens de décrire n'est pas le seul qui puisse se produire par la rupture des deux liaisons éthyléniques. La

position relative des carbones asymétriques CHOH étant déterminée par ce fait que le glycol est l'inactif indédouble, il est évident que la fixation de quatre atomes de brome par rupture des deux liaisons éthyléniques peut conduire à trois tétrabromures différents.

Deux d'entre eux sont des inactifs indédoubleables et le troisième un racémique. J'ai cherché à isoler ces trois modifications. Je viens d'indiquer comment, du produit brut de l'action du brome, j'ai séparé un tétrabromure. L'évaporation lente de la partie soluble à froid dans la benzine m'a donné des cristaux d'un aspect tout différent : ce sont des houppes soyeuses dont le point de fusion est 98°-99°.

Leur analyse conduit au même résultat :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 2920
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 5048

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁴ H ¹⁰ Br ⁴ O ² .
Br.....	73,58	73,73

Ce tétrabromure, beaucoup plus soluble que le précédent, s'altère déjà avant 100° en perdant de l'acide bromhydrique.

Il se présente sous la forme de houppes constituées par de fines aiguilles qui éteignent la lumière polarisée dans le sens de leur longueur.

La théorie fait prévoir un troisième isomère; le produit liquide séparé par essoration a une composition voisine de celle d'un tétrabromure, mais il est évident qu'il tient en dissolution une certaine quantité des deux précédents. Il est donc certain qu'il y a trois tétrabromures isomériques, comme le prévoit la théorie, mais je ne puis affirmer qu'il n'y en a pas davantage. Ces tétrabromures peuvent

être considérés comme des tétrabromhydrines d'un alcool hexatomique, isomérique ou identique avec la mannite. J'ai donc cherché à remonter à cet alcool; mais aucun des procédés que j'ai employés, et sur lesquels je reviendrai dans un autre Mémoire, ne m'a donné de résultats décisifs.

Dans le même but, j'ai voulu savoir s'il serait possible d'arriver à une dibromhydrine $C^6H^8(OH)^4Br^2$ en passant par l'intermédiaire d'un dioxyde bromé $C^6H^8Br^2O^2$, capable de fixer facilement 2 molécules d'eau.

A cet effet, j'ai dissous séparément les deux tétrabromhydrines dans un grand excès d'éther anhydre; le tout est placé dans un ballon chauffé au bain-marie et muni d'un réfrigérant ascendant. On ajoute par petites portions un excès de potasse récemment fondue, pulvérisée et passée au tamis; la réaction est vive et rapidement terminée. On décante et on distille l'éther.

Le résidu sirupeux, abandonné pendant quelques heures, laisse déposer des aiguilles qui sont séparées par filtration à la trompe et purifiées par cristallisation dans le benzène.

Leur analyse a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 1247
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 1726

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^6H^8Br^2O^2$.
Br.....	58,89	58,82

Ce composé répond donc à la formule $C^6H^8Br^2O^2$; il se présente sous la forme de paillettes nacrées fusibles à 102°.

Je n'ai pu, par aucun procédé, arriver à transformer ce

dioxyde bibromé en la dibromhydrine de l'alcool hexatomique correspondant.

Le liquide séparé de ces cristaux a été soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite; il bout entre des limites de températures assez écartées de 130° à 165°, sous une pression de 2^{cm}. C'est un mélange complexe de produits isomériques, dans lequel se trouve une certaine quantité du composé solide précédemment décrit.

Il y avait, du reste, lieu de s'attendre à ce que l'action de la potasse sèche sur les tétrabromhydrines donnât naissance à plusieurs isomères. Leur étude est poursuivie.

Action du brome sur la diacétine du glycol. — Cette opération est faite avec les mêmes précautions que celle qui concerne la fixation du brome sur le glycol lui-même. On obtient une masse solide qui est purifiée par une cristallisation dans le benzène. Son analyse a donné :

Matière employée	0 ^{gr} ,2220
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} ,3214

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ⁴ Br ⁴ .
Br	61,60	61,77

Cette diacétine tétrabromée fond de 195° à 205°, sans décomposition. Ce point de fusion n'est pas net, mais il peut y avoir, comme dans le cas de l'addition du brome sur le divinylglycol, trois formes géométriquement isomériques. Je n'ai pas cherché à opérer des séparations, cette opération ne m'ayant pas paru, après l'exemple précédent, présenter un grand intérêt.

Action de l'acide hypochloreux sur le glycol. — On sait que l'acide hypochloreux se fixe sur les carbures éthyléniques en engendrant les monochlorhydrines correspondantes. Le divinylglycol qui présente deux liaisons

éthyléniques doit, par conséquent, en se combinant à deux molécules d'acide hypochloreux, engendrer un composé isomérique ou identique avec la dichlorhydrine de la mannite. Il était important de tenter cette expérience.

Un poids connu de divinylglycol dissous dans une grande quantité d'eau glacée est additionné peu à peu de la quantité théorique d'anhydride hypochloreux dissous dans l'eau à 0°. Puis il est abandonné jusqu'à ce que l'odeur d'acide hypochloreux ait entièrement disparu, ce qui a lieu généralement au bout de vingt-quatre heures. L'eau est distillée dans le vide et laisse un résidu incolore très sirupeux, auquel on ajoute la quantité suffisante d'alcool pour le dissoudre sans chauffer, car le produit brut s'altère à la température du bain-marie. On l'étend de 8 à 10 volumes d'éther anhydre et l'on voit se former lentement un précipité cristallin, qu'on sépare et purifie par cristallisation dans l'eau. Son analyse a donné les résultats suivants :

I. Matière employée.....	gr 0,2828
Acide carbonique.....	0,3352
Eau.....	0,1431
II. Poids de la matière.....	0,1830
Chlorure d'argent.....	0,2364

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $C^6H^8Cl^2O^3$.
C.....	32,64	»	32,88
H.....	5,67	»	5,47
Cl.....	»	32,21	32,42

La composition indiquée par ces analyses est bien celle de la dichlorhydrine de la mannite, $C^6H^8(OH)^4Cl^2$, préparée par M. Bouchardat (1); mais le corps obtenu

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VI, p. 114.

n'est pas identique avec elle. On peut le faire cristalliser dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement, sans altération, en très beaux cristaux, qui fondent à 204°-206° avec perte d'acide chlorhydrique et qui se présentent sous la forme de rhomboèdres allongés, optiquement uniaxes et négatifs. Les rendements en dichlorhydrine cristallisée ne dépassent pas 7 à 8 pour 100 de la quantité théorique; la majeure partie du produit brut est incristallisable et s'altère peu à peu à la longue. Il est probable que ce résidu renferme les autres dichlorhydrines dont la théorie prévoit l'existence. Du reste, l'addition de l'acide hypochloreux sur une liaison éthylénique peut se faire de deux manières différentes, et, si nous admettons qu'elle a lieu de la même façon sur chaque liaison et comme dans le cas de l'alcool allylique, qui fournit la monochlorhydrine symétrique de la glycérine (1), il peut y avoir trois isomères géométriques.

De cette dichlorhydrine je n'ai pas encore réussi à remonter à l'alcool hexatomique correspondant.

Pour établir la fonction d'alcool tétratomique de ce composé, je l'ai traité par l'anhydride acétique, par le procédé si commode et si rapide de M. Franchimont (2), qui consiste à chauffer l'alcool avec un excès d'anhydride acétique en présence d'un peu de chlorure de zinc anhydre. J'ai obtenu ainsi un composé solide qui, après avoir été purifié par cristallisations dans l'alcool, fond de 169° à 170°.

Soumis à l'analyse, il a donné :

Poids de la matière.....	0 ^{gr} , 3480
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} , 2612

(1) HENRY, *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. V, p. 419.

(2) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XII, p. 2059.

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{25}H^{22}O^8Cl^2$.
Cl.....	18,50	18,34

Ce résultat indique que c'est bien la tétracétine cherchée.

J'ai comparé ce composé à la tétracétine que j'ai préparée au moyen de la dichlorhydrine de la mannite. Cette opération s'effectue exactement de la même manière; le produit obtenu se présente sous la forme de petits losanges aplatis; il fond de 128° à 130° ; son analyse a donné les mêmes résultats :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 3532
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} , 2637

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{25}H^{22}O^8Cl^2$.
Cl.....	18,46	18,34

Ces deux dichlorhydrines tétracétiques ne sont donc pas identiques; mais il m'est impossible de me prononcer sur la nature de leur isomérisie. J'ajouterai, en outre, que j'ai réussi, au moyen de la seconde, à remonter à la mannite par un procédé qui sera décrit plus tard et qu'il m'a été impossible d'obtenir, par la même méthode, l'alcool hexatomique correspondant à la première.

Action du tribromure de phosphore sur le divinylglycol. — En préparant l'éther dibromhydrique du divinylglycol, qui répond à la formule $C^6H^8Br^2$, mon intention était d'obtenir, par l'action de la potasse, un carbure, C^6H^6 , isomérique avec ceux que j'ai décrits dans le cours de cette étude. J'avais également essayé de faire l'éther dichlorhydrique, $C^6H^8Cl^2$; mais aucun des procédés

employés ne m'a réussi, soit que j'aie fait réagir l'acide chlorhydrique gazeux ou en solution saturée à 0°, soit que j'aie employé les chlorures ou l'oxychlorure de phosphore. Dans aucun cas, on n'obtient de produits définis. Du reste, il est généralement plus avantageux, pour la préparation des carbures, de s'adresser aux composés bromés. L'action à 100° de l'acide bromhydrique, en solution aqueuse à 0°, sur le divinylglycol ne donne qu'une masse épaisse, brune et indistillable. Si, au contraire, on emploie l'acide bromhydrique gazeux qu'on fait passer dans le glycol refroidi, jusqu'à ce qu'il y ait eu absorption de deux molécules d'acide bromhydrique pour une molécule de pinacone, on parvient à séparer, du mélange pâteux fortement coloré et résultant de la réaction, une petite quantité de cristaux qui sont de la dibromhydrine cherchée. Mais le meilleur moyen de préparer cet éther est le suivant :

Le glycol (50^{gr}) est versé très lentement dans une fiole contenant du tribromure de phosphore en excès (200^{gr}), refroidi préalablement à 0°. La réaction est très vive ; il faut avoir soin d'agiter constamment et d'empêcher au début la température de s'élever au-dessus de 0°.

A mesure que la réaction s'avance, on laisse le mélange se réchauffer, sans atteindre 20°. On ne peut cependant parvenir à empêcher la production d'acide bromhydrique. La masse, après avoir été abandonnée à la température ordinaire pendant une demi-heure environ, est jetée dans l'eau glacée et lavée plusieurs fois, d'abord avec de l'eau alcaline, puis avec de l'eau ordinaire ; il se dépose un produit qui se solidifie à froid presque complètement. On l'essore à la trempe ; le liquide qui passe est refroidi au moyen du chlorure de méthyle, et abandonne, dans ces conditions, une nouvelle quantité de bromure solide, que l'on sépare au moyen de l'appareil à filtration froide décrit à la page 25, et qui est jointe à la première. Le composé solide est purifié par compression

entre des doubles de papier et dissous dans l'éther. On obtient, par l'évaporation de ce dissolvant, de très beaux cristaux, qui sont des prismes tricliniques présentant les faces p , m , t et a^1 .

Angles observés.

	[°]
$p\ m$	64.32
$p\ t$	62.57
$a^1\ m$	69.49
$a^1\ t$	63.16
$m\ t$	115.16

Soumis à l'analyse, ils ont donné les résultats suivants :

I. Matière employée	^{gr} 0,4551
Acide carbonique.....	0,4998
Eau.....	0,1436
II. Matière employée	0,3346
Bromure d'argent.....	0,5244

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour C ⁶ H ⁸ Br ² .
C.....	29,95	»	30,00
H.....	3,50	»	3,33
Br.....	66,68		66,66

Ces chiffres correspondent à la formule C⁶H⁸Br² ; c'est la dibromhydrine du divinylglycol. Elle fond à 84°, 5-85° et est identique avec le corps obtenu par l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur ce glycol.

Cette dibromhydrine dissoute dans le chloroforme fixe facilement le brome. Cette opération exige les précautions employées pour la préparation des bromures de divinylglycol ; quand on s'y conforme, on n'observe pas de dégagement d'acide bromhydrique et la réaction s'arrête nettement quand deux atomes de brome ont été absorbés. Après l'évaporation du chloroforme à froid, il reste une masse solide qui est comprimée entre des doubles de

papier filtre. En la soumettant à des cristallisations fractionnées dans le chloroforme chaud, j'ai réussi à en extraire deux produits différents. L'un d'eux (*a*) se forme en très grande quantité par rapport à l'autre (*b*); ils ont tous les deux la même composition, mais leurs propriétés cristallographiques et leurs points de fusion sont différents.

Analyse du bromure (*a*) :

Poids de la matière.....	0 ^{gr} , 1793
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 3374

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ⁸ Br ⁴
Br.....	80,05	80,00

Ce produit se présente sous la forme de prismes dont la base est perpendiculaire aux arêtes d'allongement et qui éteignent la lumière polarisée parallèlement à ces arêtes; il fond à 112°.

Analyse du bromure (*b*) :

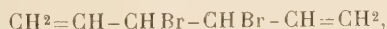
Poids de la matière.....	0 ^{gr} , 1555
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 2929

soit, en centièmes,

		Théorie pour C ⁶ H ⁸ Br ⁴ .
Br.....	80,13	80,00

Ce sont des prismes fusibles à 108°-109° et éteignant obliquement la lumière polarisée.

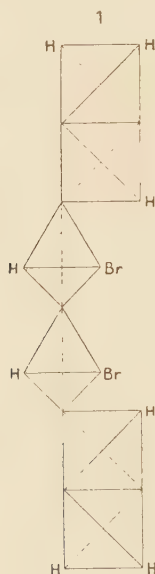
L'existence de ces deux isomères correspond à un cas d'isométrie géométrique. La formule de la dibromhydrine du divinylglycol est, d'après tout ce qui précède,



et appartient au type inactif indédoublable.

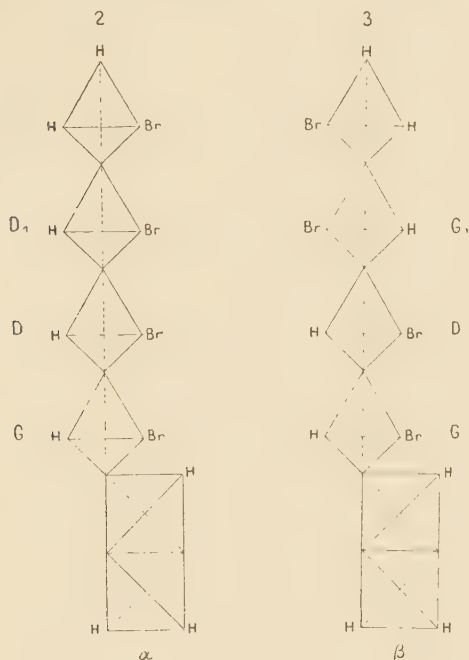
Cherchons quel peut être le nombre d'isomères géométriques que peut donner dans cette molécule l'introduction d'un nouveau carbone asymétrique, par la rupture d'une seule liaison éthylénique, comme cela arrive par la fixation de deux atomes de brome.

La dibromhydrine du divinylglycol peut, d'après les notations que j'ai adoptées et exposées dans l'Introduction, se représenter de la manière suivante :



Elle contient deux carbones asymétriques, disposés de façon que la figure ait un plan de symétrie, puisque cette dibromhydrine dérive du divinylglycol qui est, comme je l'ai démontré plus haut, un inactif indédoublable. L'un de ces carbones agit par conséquent sur la lumière polarisée pour dévier le plan de polarisation à droite, et l'autre à gauche de la même quantité. Soit D le premier et G le second. Lorsque la liaison éthylénique la plus voisine du carbone D vient à se rompre par addition de deux atomes

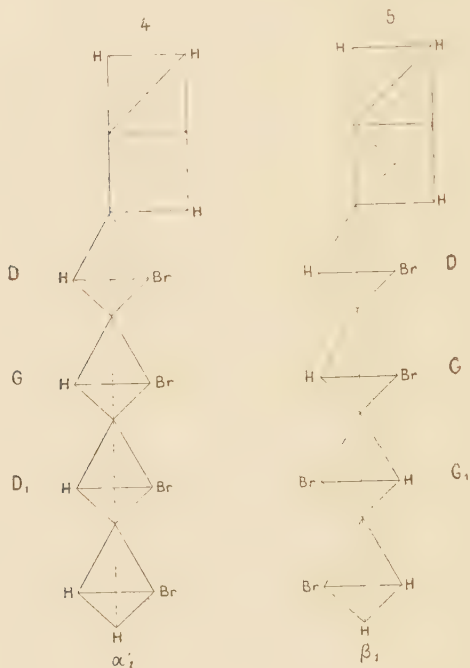
de brome, l'atome de carbone (2, *fig. 1*) devient asymétrique et, suivant que la liaison se rompt d'un côté ou de l'autre, on a un carbone D_1 déviant à droite ou un carbone G_1 déviant à gauche (*fig. 2* et 3).



J'aurai donc les combinaisons de carbones asymétriques (α) $D_1 D G$ et (β) $G_1 D G$, toutes les deux actives sur la lumière polarisée et qui, n'étant pas l'image l'une de l'autre et n'étant pas superposables, ne sont pas capables de s'unir pour former un racémique et ne se confondent pas.

Voyons maintenant ce qui arrive si l'on rompt la liaison éthylénique la plus voisine du carbone G , en laissant l'autre intacte : le même raisonnement et les mêmes figures montrent que, près du carbone G , se placera un carbone asymétrique D_1 ou G_1 , car les quatre groupes rat-

tachés aux quatre sommets du tétraèdre qui représente ce carbone sont exactement les mêmes que dans le cas précédent. J'obtiens donc les deux combinaisons



toutes les deux actives, incapables de se confondre et de former un racémique; mais α₁ est l'image de α, et β₁ l'image de β, par conséquent α₁ et α s'unissent pour donner une racémique A, et il en sera de même de β₁ et β qui donneront la racémique B. Du reste, rien ne distinguant les liaisons éthyléniques, les isomères α₁ et α, et les isomères β₁ et β se feront respectivement en quantités égales. On obtiendra donc deux isomères, et deux seulement; ils doivent être inactifs, dédoublables. L'expérience donne

effectivement deux tétrabromures, $C^6H^8Br^4$, qui se font en quantités très inégales; leurs poids sont entre eux dans le rapport de 1 à 15 environ.

Ce n'est pas là le seul exemple que je puisse citer. J'ai réussi, comme je le publierai plus tard, à faire par synthèse totale, au moyen du divinylglycol, l'alcool tétratomique non saturé



qui, lui aussi, se présente sous deux formes, A et B, que j'ai pu séparer, en les transformant en acétals benzoïques, par la méthode précieuse de M. Meunier.

En résumé, les composés $C^6H^8R^4$ répondant à des formules dans l'espace qui ne peuvent être l'image l'une de l'autre ont des propriétés physiques différentes. Ils peuvent donc se produire en quantités variables l'un par rapport à l'autre, suivant le milieu et les circonstances de leur formation; c'est ce que M. Friedel⁽¹⁾ a montré pour les hexachlorures de benzène. Mais ici il est à remarquer qu'il préexiste dans la molécule deux carbones asymétriques avant fixation de l'atome ou radical R, et l'on peut trouver une explication de la grande différence entre les poids des deux isomères obtenus dans l'influence d'un carbone asymétrique sur la nature du carbone asymétrique voisin qui va s'introduire par addition.

Action du pentabromure de phosphore sur le divinylglycol. — La formation des bromures de dibromhydrine, $C^6H^8Br^4$, est la raison qui m'a empêché de me servir du pentabromure de phosphore pour la préparation de la dibromhydrine du divinylglycol. En effet, lorsqu'on verse, avec toutes les précautions nécessaires, le glycol sur du pentabromure de phosphore refroidi énergiquement, qu'à la fin on laisse la température s'élever jusque

(1) *Bulletin de la Soc. Chim.*, 3^e série, t. V, p. 130.

vers 20°, qu'on jette le produit dans l'eau, qu'on le lave plusieurs fois avec de l'eau d'abord alcaline, puis ordinaire, on obtient une masse pâteuse. Celle-ci, comprimée entre des doubles de papier, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond de 111° à 113°, et donne à l'analyse :

Matière employée	0 ^{gr} , 2362
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 4418

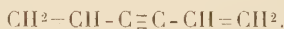
soit, en centièmes,

	Théorie pour C H Br.
Br.....	79,60 80,00

C'est un mélange des deux bromures de dibromhydrine que je viens de décrire; on les sépare par cristallisations fractionnées dans le chloroforme. Cette fois encore, la modification *b* est en très petite quantité par rapport à l'autre.

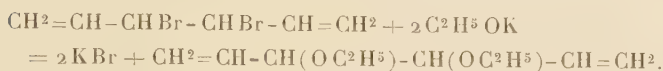
Il est à remarquer que, dans cette réaction, comme il arrive d'ailleurs souvent, le pentabromure de phosphore agit comme s'il était dissocié en un mélange de brome et de tribromure de phosphore.

Action de la potasse alcoolique sur la dibromhydrine du divinylglycol. — J'ai cherché à réaliser la formation d'un autre isomère du bipropargyle. A cet effet, j'ai fait réagir, sur cette dibromhydrine, C⁶H⁸Br², soit la potasse, soit la soude, sèches et finement pulvérisées ou en solution alcoolique plus ou moins concentrée, en faisant varier la température. Je n'ai jamais réussi à obtenir le carbure, C⁶H⁶, qui devait répondre à la formule



Cependant l'action de la potasse ou de la soude alcoolique fournit le dérivé oxéthylque correspondant à la

dibromhydrine; sa formation s'explique par la réaction de l'éthylate alcalin sur cet éther



On l'obtient en traitant la dibromhydrine par un excès de potasse alcoolique très concentrée et chauffée au bain d'huile, pendant une heure, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La masse est ensuite versée dans l'eau, saturée par un courant d'acide carbonique et épuisée par l'éther. Le résidu de l'évaporation de ce dissolvant est soumis à la distillation sous pression réduite; il est composé, en majeure partie, d'un liquide qui bout vers 125°, sous 3^{cm}. Ce produit, rectifié une seconde fois, passe de 111° à 113° sous 1^{cm}, et donne à l'analyse :

Matière employée	gr 0,2684
Acide carbonique	0,6932
Eau	0,2592

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ² .
C	70,42	70,58
H	10,71	10,58

Ces résultats concordent avec la formule de la diéthylène.

C'est un liquide incolore, d'odeur douce, bouillant de 111° à 113°, sous 1^{cm} de pression, et de 224°, à 226°, à la pression ordinaire, sa densité à 0° est 0,9110; il fixe le brome, comme le divinylglycol, avec une grande énergie.

L'action de la potasse alcoolique a été également tentée sur les bromures de bromhydrines, C⁶H⁸Br⁴.

Quand on opère d'une façon semblable à celle de la préparation des isomères du bipropargyle, on obtient, en

étendant d'eau le liquide alcoolique qui passe à la distillation, un carbure surnageant.

Ce produit précipite le chlorure cuivreux ammoniacal en rouge ponceau, et le nitrate d'argent alcoolique en jaune; il ne contient plus de brome et ne peut répondre qu'à la formule



Les mauvais rendements et les difficultés de sa préparation ne m'ont pas permis jusqu'ici d'en pousser plus loin l'étude, que je compte poursuivre.

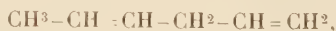
CONCLUSIONS.

Arrivé au terme de cette étude, je crois utile de résumer rapidement les principaux résultats auxquels je suis arrivé, tant au point de vue expérimental qu'au point de vue théorique, et d'indiquer, parmi les questions que je n'ai pas traitées d'une manière complète, celles dont je me réserve de continuer l'étude; il serait trop long d'énumérer les composés nouveaux que j'ai obtenus.

Au point de vue expérimental, j'ai montré que :

1^o Le biallyle est un carbure unique qui, par addition de brome, fournit deux tétrabromures isomériques; par addition d'acide iodhydrique, conduit non seulement au monoiodhydrate et au diiodhydrate liquide décrits par Wurtz, mais encore à un second diiodhydrate solide isomérique avec ce dernier.

2^o Par l'action de la potasse alcoolique sur le monoiodhydrate de biallyle, j'ai obtenu un carbure nouveau, isomérique avec le biallyle, l'allylpropényle



dont j'ai décrit deux tétrabromures isomériques.

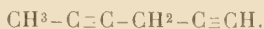
L'action du même réactif sur les deux diiodhydrates

de biallyle m'a conduit à un deuxième isomère du biallyle, le bipropényle



qui a été également étudié et dont j'ai décrit trois tétrabromures.

3° Le carbure appelé *bipropargyle*, et préparé par l'action de la potasse alcoolique sur l'un ou l'autre des tétrabromures de biallyle, n'est pas un corps unique, mais un mélange de deux carbures isomériques : l'un biacétylénique, fondant à -6° et auquel il convient de conserver le nom de *bipropargyle*; l'autre liquide à -80° , mono-acétylénique, l'allylénylallylène



J'ai obtenu le second de ces carbures, à l'état de pureté, en partant des tétrabromures d'allylpropényle.

4° J'ai découvert un quatrième carbure, le diméthylbiacétylène, $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$, isomérique avec le bipropargyle, que j'ai obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur les tétrabromures de bipropényle qui n'engendrent que ce carbure.

J'ai, d'autre part, établi la constitution de ce corps, en en faisant une autre synthèse par l'oxydation de l'allylénure cuivreux. Ce carbure est solide et fond à 64° . Par addition de brome, il ne donne naissance qu'à un seul tétrabromure.

5° La potasse alcoolique agit énergiquement sur la plupart de ces carbures.

L'allylpropényle est transformé en bipropényle; c'est le premier exemple d'une transformation intramoléculaire d'un carbure éthylénique dans ces conditions.

Le bipropargyle est rapidement altéré en donnant d'abord son isomère mono-acétylénique et ce dernier se polymérise.

Le diméthylbiacétylène fixe, sous l'influence de ce réactif, une molécule d'alcool; c'est le premier exemple bien établi d'un carbure fixant directement les éléments de l'alcool.

6° J'ai montré que l'hydratation du carbure solide, soit par l'acide sulfurique, soit par le chlorure mercurique en solution dans l'alcool aqueux, donne naissance à une β -dicétone, l'acétylpropionylméthane. Ici encore c'est le premier exemple de synthèse d'une dicétone par fixation directe des éléments de l'eau sur un carbure.

La formation de cette dicétone fournit une vérification de plus de la constitution que j'ai attribuée au carbure: la connaissance de cette dernière, jointe à l'étude des bromures de tous ces carbures et leur action sur la potasse alcoolique, m'a permis de donner des formules rationnelles à tous ces composés.

7° J'ai obtenu, au moyen d'une méthode d'hydrogénation nouvelle, le divinylglycol, qui est le premier glycol connu présentant deux fois la fonction éthylénique : $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}^2$.

J'en ai préparé des dérivés d'addition incomplets, comme le bibromure de son éther dibromhydrique, les acétals d'alcools tétratamiques dont l'étude est poursuivie; j'ai étudié d'autres dérivés saturés, tels que le tétrabromure de ce glycol et de son éther diacétique.

Par addition d'acide hypochloreux sur ce glycol, j'ai obtenu une dichlorhydrine d'un alcool hexatomique.

Enfin l'action de la potasse alcoolique sur l'éther bromhydrique du glycol ne fournit pas de carbure, isomère du bipropargyle, comme je l'avais espéré, mais seulement la diéthylène du glycol.

Au point de vue théorique, j'ai montré d'une manière générale de quelle utilité étaient les considérations stéréochimiques dans l'étude des isoméries, et j'ai, en particulier, appliqué ces théories :

1° A l'explication des isoméries que présentent les tétrabromures et les diiodhydrates de biallyle ;

2° A l'explication des isoméries qui se produisent dans la formation des carbures dérivant de ces composés. J'ai donné les formules de structure dans l'espace des allylpropényles et des bipropényles.

3° J'ai montré que les bromures d'allylpropényles et de bipropényles sont des isomères stéréochimiques.

4° J'ai établi par un certain nombre d'exemples que le nombre des isomères obtenus est souvent égal et jamais supérieur à celui que prévoit la théorie de MM. Le Bel et Van t'Hoff.

5° J'ai montré, par l'exemple des dibromures de la dibromhydrine du divinylglycol et par celui des alcools tétratômiques non saturés qui dérivent de ce glycol que les deux isomères que l'on obtient sont prévus par la théorie, qu'ils doivent être tous les deux racémiques et qu'ils se forment en quantités inégales. J'ai indiqué qu'on peut expliquer ce dernier fait, soit en supposant que l'existence d'un carbone asymétrique dans une molécule exerce une action directrice sur les autres carbones asymétriques que l'on introduit, soit en admettant, comme l'avait déjà fait M. Friedel pour les hexachlorures de benzène, que les isomères engendrés n'ayant pas les mêmes propriétés physiques se forment en quantités qui dépendent des conditions du milieu où l'on opère. C'est la première fois que ce fait est établi pour un composé renfermant des carbones asymétriques.

L'étude des carbures isomériques, que j'ai découverts et qui ne diffèrent que par les relations de saturation entre les atomes de leurs molécules, présente un intérêt très grand et appelle encore une série de recherches que je désire me réserver :

1° Les chaleurs de combustion ;

2° La mesure des pouvoirs réfringents moléculaires ;

3° Je me propose enfin de poursuivre l'étude du divinylglycol et de ses dérivés, notamment en ce qui concerne les essais de synthèse d'alcools polyatomiques, et d'appliquer à d'autres aldéhydes la méthode d'hydrogénation décrite pour l'acroléine.

La considération des isoméries prévues par les formules atomiques et par la théorie stéréochimique m'a constamment servi. J'espère avoir apporté à l'une et à l'autre une contribution expérimentale qui en augmente encore la certitude, et avoir ainsi montré qu'on ne saurait se passer ni de l'une ni de l'autre dans les recherches de Chimie synthétique.

J'ai été guidé, dans le cours de ces travaux, par les conseils éclairés que mon illustre Maître, M. Friedel, m'a prodigués. Je suis heureux, en lui dédiant ce Mémoire, de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 juin 1891.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 juin 1891.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectroscopie.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 juin 1891.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 juin 1891.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
17507 Quai des Grands-Augustins, 55.
